ÜBER

PHENYLPHTALAMIDON

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der Philosophischen Fakultät der Universität zu Basel

von

KARL GEORG THIESS

Diplom-Ingenieur

aus RIGA (Russland)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1907

ÜBER

PHENYLPHTALAMIDON

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der Philosophischen Fakultät der Universität zu Basel

von

KARL GEORG THIESS

Diplom-Ingenieur

aus RIGA (Russland)

ACAD
LUGD BAT
BIBL

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1907

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *H. Rupe* und Prof. Dr. *R. Nietzki*.

Basel, den 25. November 1907.

Prof. Dr. F. Zschokke.

Dekan.

FRAU MAXIMILIANE LUCIUS

IN AUFRICHTIGER DANKBARKEIT

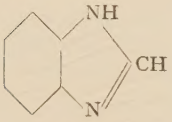
VOM VERFASSER ZUGEEIGNET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

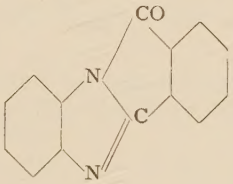
https://archive.org/details/IA41546418_0019

THEORETISCHER TEIL.

Phenylphtalamidon gehört zur Klasse der Benzimidazole.

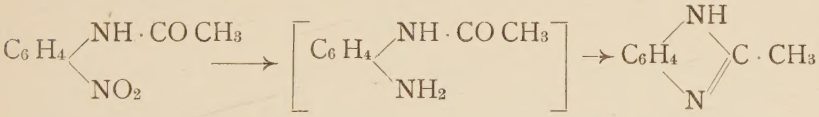


Benzimidazol



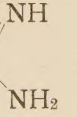
Phenylphtalamidon

Das erste Benzimidazol wurde von Hübner und Rudolph[1]) durch Reduktion von Nitracetanilid, wobei Acetyl-o-phenylendiamin als Zwischenprodukt entsteht, dargestellt und als Anhydroacetdiamidobenzol, eine Dehydroacet- oder Aethenylverbindung bezeichnet.



N-alkylierte Benzimidazole wurden durch Einwirkung von Aldehyden auf salzsaure Diamine von Ladenburg[2]), welcher sie Aldehydinbasen nannte, dargestellt.

Das einfachste Benzimidazol entstand durch Einwirkung von Ameisensäure auf o-Phenylendiamin und wurde zuerst von Wundt[3]) beschrieben, der es als Methenylorthophenylendiamin bezeichnete.

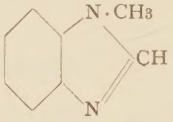
Da das Methylbenzimidazol als Derivat des Aethenylamidins  betrachtet werden kann, wurde es auch mit dem Namen Phenylaethenylamidin[4]) belegt.

[1]) B. 8. 471. [2]) B. 11. 590. [3]) B. 11. 826. [4]) A. 209. 339.

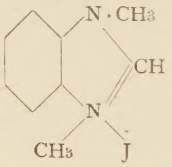
Die Benzimidazole besitzen basische Eigenschaften, doch treten dieselben hinter den salzbildenden der Imidgruppe zurück: die Benzimidazole sind meist schon in wässerigen Alkalien löslich. Alkylreste können leicht, Säurereste schwieriger in die Imidgruppe eingeführt werden. Gegen Oxydationsmittel sind die Benzimidazole beständig. Einige Amidobenzimidazole liefern substantive Farbstoffe.

Eine Spezialuntersuchung der Benzimidazole, von der einige Ergebnisse für einen Teil der vorliegenden Arbeit von Bedeutung waren, wurde von O. Fischer[1]) und einigen Mitarbeitern ausgeführt.

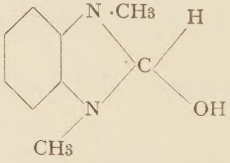
Benzimidazol gibt mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 90—100° erwärmt das monomethylierte Benzimidazol



oder bei höherer Temperatur das Dimethylbenzimidazoljodid:



Durch Auflösen in Wasser, Fällen mit Natronlauge und Ausäthern entstand die entsprechende Base, die O. Fischer als Carbinolbase auffasst. Es fand folglich ein Ersatz von Jod durch Hydroxyl unter gleichzeitiger Wanderung der OH-Gruppe an das Kohlenstoffatom statt.



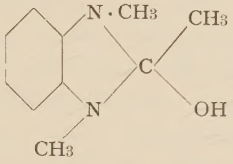
Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde durch folgenden Versuch gegeben:

---

[1]) B. 34. 930. 4202. B. 35. 1258 etc.

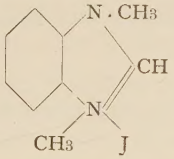
Durch Kochen mit Alkalien wird die Base resp. ihre Salze äusserst leicht in symmetrisches Dimethyl-o-phenylendiamin und Ameisensäure gespalten. Die Spaltung des N-Dimethylbenzimidazolons ist eine umkehrbare Reaktion.

Übergiesst man Dymethyl-o-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid, so entsteht:



Dieses Produkt lässt sich nicht in Dimethyl-o-phenylendiamin und Essigsäure hydrolisieren.

Alle Salze sind Ammoniumsalze. Das N-Methylbenzimidazoljodmethylat ist identisch mit dem jodwasserstoffsauren Salz der Carbinolbase. Das durch Methylieren des Benzimidazols gewonnene Jodid

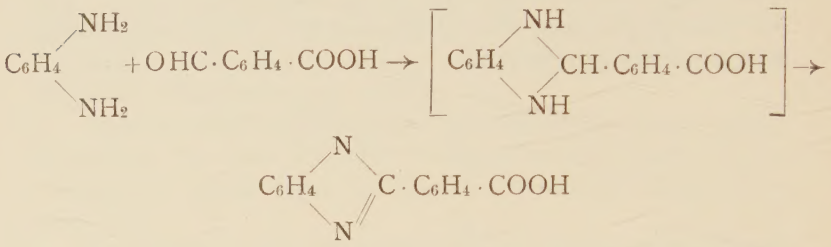


wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid übergeführt; dasselbe Salz wurde auch erhalten, als die Carbinolbase mit Salzsäure eingedampft wurde. Wird das Chlormethylat in kaltem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge frisch gefälltem Silberoxyd behandelt und längere Zeit geschüttelt, so geht in das Wasser die Ammoniumbase über. Dieselbe reagiert stark alkalisch und löst sich nicht in Aether, wurde aber die alkalische Lösung einige Zeit gekocht oder wurde ihr Aetzalkali zugesetzt, so trat Umwandlung in das Carbinol ein, welches mit Aether ausgeschüttelt werden kann. (Pseudobasen nach Hantsch.)

Sehr viel früher hatte Bistrzycki [1]) die Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure aus Phtalaldehydsäure und o-Phenylendiamin dargestellt und sie als Phenylenamidin-benzenyl-o-carbonsäure bezeichnet.

[1]) B. 24. 629.

Nach Bistrzycki reagieren ein Molekül o-Diamin auf ein Molekül Phtalaldehydsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser und zwei Atomen Wasserstoff.

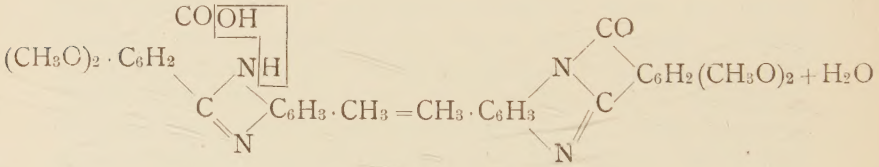


Der Entdecker der Phtalamidone ist Bistrzycki.

Er fand, dass die nach dem Typus der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuren zusammengesetzte Säuren sich in Essigsäureanhydrid mit gelber Farbe auflösen, und aus der erkalteten Lösung sich gelb gefärbte Körper abscheiden.

Er untersuchte in dieser Hinsicht zuerst die aus Opiansäure und o-Toluylendiamin dargestellte Toluylen-amidin-dimethoxybenzenyl-o-carbonsäure.

Die Entstehung des gelben Körpers, den Bistrzycki als Toluylendimethoxyphtalamidon bezeichnete, gibt er auf folgende Weise an:



Es ist dies das erste dargestellte Phtalamidon.

Während Bistrzycki unter anderem noch das Toluylenphtalamidon darstellte, die Bildung der Stammsubstanz des Phenylphtalamidons nur andeutete,[1]) erhielt Wetter[2]) Phenylphtal-

[1]) Nach Fertigstellung dieser Arbeit ersah ich aus der von Herrn Professor Bistrzycki freundlichst übermittelten Dissertation eines seiner Schüler, — »Über einige Kondensationsprodukte aus o-Diaminen und aromatischen o-Aldehydosäuren« von Th. Heiberg (Freiburg, Schweiz, 1898) — dass genannter Verfasser das Phenylphtalamidon aus der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure durch Essigsäureanhydrid dargestellt hatte.

[2]) Inaug. Diss. Basel 1902.

amidon aus der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure durch Essigsäureanhydrid.

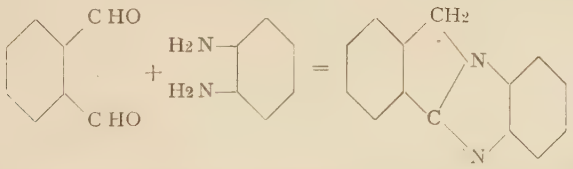
Da die Bildungsweise der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure nach Bistrzycki für die Darstellung grösserer Mengen vollkommen ungeeignet war, versuchte Wetter auf einem andern Wege das Phenylphtalamidon zu gewinnen.

Wetter[1]) gelangte durch Reduktion von o-Nitrophtalanil in alkoholischer Lösung zum Aethylester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure (W. bezeichnete den Körper als »Aethoxylbase des Phenylphtalamidons«), aus dem durch Kochen mit Laugen leicht die freie Säure und daraus durch Essigsäureanhydrid das Phenylphtalamidon entsteht. Aber auch diese Darstellungsmethode war nicht befriedigend.

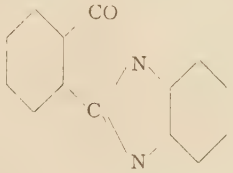
Bistrzycki[2]) hatte den Aethylester allerdings nicht der Phenyl-, sondern der Tolylbenzimidazol-o-carbonsäure und Derivate in Händen gehabt. Er bezeichnete die Körper als »basische Alkoholadditionsprodukte der Phtalamidone«.

Meine Arbeit war schon ziemlich weit vorgeschritten, als Thiele und Falk[3]) das Phenylphtalamidon auf einem neuen, als Darstellungsmethode aber nicht in Betracht kommenden Wege darstellten.

o-Phenylendiamin kondensiert sich mit o-Phtalaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser zu o-Benzylenbenzimidazol, einer schwachen Base,

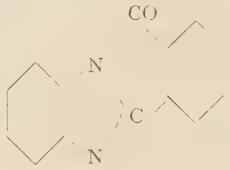


aus der durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat eine gelbe Verbindung entsteht, das Benzoylenbenzimidazol:



[1]) Inaug. Diss. Basel 1902. [2]) B. 25. 1984. [3]) An. 347. 115.

oder, um den von Bistrzycki gewählten Namen beizubehalten, das Phenylphtalamidon:



Zweck der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss auxochromer Gruppen speziell der NH_2-Gruppe auf die interessante Anordnung chromophorer Gruppen im Phenylphtalamidon zu studieren und sowohl den Farbstoffcharakter der neuen Körper zu untersuchen, als auch neue Farbstoffe aus ihnen darzustellen, ist doch Phenylphtalamidon selbst schon stark gefärbt infolge der äusserst günstigen chromophoren Gruppierung, aber es fehlen ihm noch die auxochromen Gruppen, damit es selbst ein Farbstoff sei. Vorher sollte eine Untersuchung der Alkylierungsprodukte des Phenylphtalamidons vorgenommen werden.

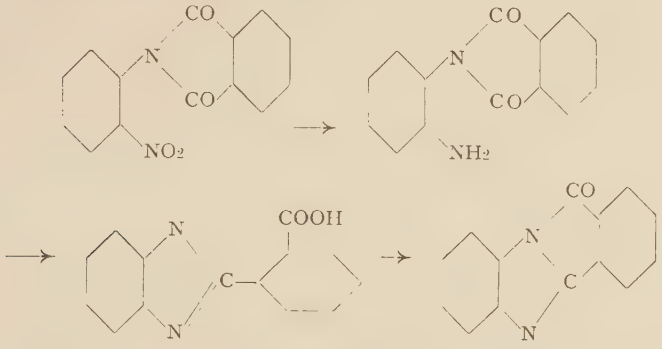
Zur Darstellung des Phenylphtalamidons diente mir das o-Nitrophtalanil, bevor aber grössere Versuche angestellt wurden, war notwendig, die Konstitution der schon von Bistrzycki erwähnten »basischen Alkoholadditionsprodukte der Phtalamidone«[1]), in diesem Falle des Phenylphtalamidons, der von Wetter dargestellten »Aethoxylbase des Phenylphtalamidons« aufzuklären.

Eine einfache Experimentaluntersuchung bewies, dass hier der Aethylester der von Bistrzycki zuerst aus o-Phenylendiamin und Phtalaldehydsäure dargestellten Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure vorlag.

Als eine gute Darstellungsweise der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure und damit des Phenylphtalamidons erwies sich

[1]) In der erwähnten Dissertation von Th. Heiberg werden die »basischen Alkoholadditionsprodukte« schon als Ester der entsprechenden Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuren angesehen, und von Heiberg aus den zugehörigen Phtalamidonen durch Verseifung in alkoholischer Lösung dargestellt.

die Reduktion des o-Nitrophtalanils durch Eisenpulver oder Hydrosulfit in essigsaurer Lösung.



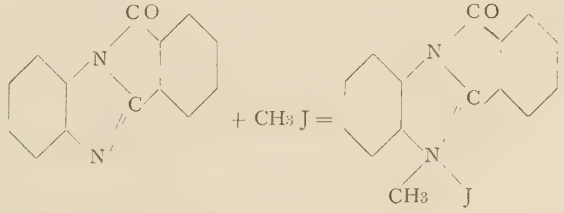
Auf das dabei gefundene Amidophtalanil soll später näher eingegangen werden.

Bei den Reduktionsversuchen mit Zinnchlorür und Salzsäure, welche zu einem weniger guten Ergebnis führten, wurde erkannt, dass die Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure saure wie basische Eigenschaften besitzt. Die Säure bildet ein in Wasser leicht lösliches salzsaures Salz, welches in freiem Zustande wenig beständig ist.

Dadurch findet die Angabe von Thiele und Falk [1]), dass die in heissem Wasser fast unlösliche Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure in kochendem Wasser bei Gegenwart von Mineralsäuren leicht löslich ist, ihre Erklärung.

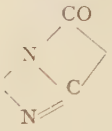
Zuerst wurde das Phenylphtalamidon und der mit ihm in engem Zusammenhang stehende Ester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure der Methylierung durch Jodmethyl unterworfen.

Jodmethyl lagert sich direkt an Phenylphtalamidon an unter Bildung eines roten, leicht zersetzlichen Körpers:



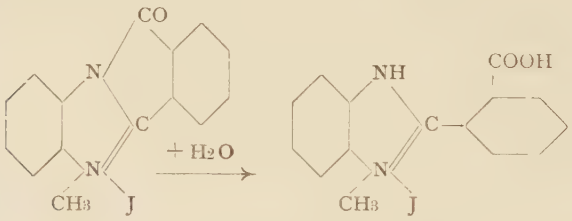
[1]) An. 347. 128.

Jod bewirkte hier eine Stärkung des Chromophors:



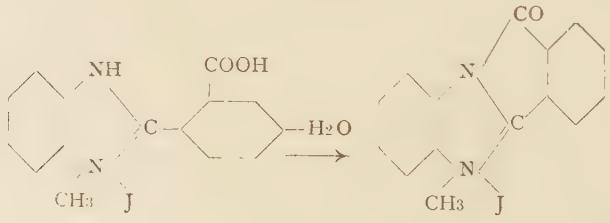
Aus dem gelben Phtalamidon entstand das rote Jodmethylat. Andererseits scheint das eingetretene Jod auf den dreiwertigen Stickstoff nicht ohne Einfluss geblieben zu sein. Der rote Körper wird schon durch kaltes, leicht durch warmes Wasser zur Säure aufgespalten, während das Phenylphtalamidon gegen Säuren sehr beständig ist und nur durch Kochen mit Lauge zur Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure aufgespalten wird.

Die entstandene Substanz musste, da eine Sprengung des Chromophors eingetreten, farblos oder nur schwach gefärbt sein; in der Tat entstand ein fast farbloser Körper, das Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



rot farblos

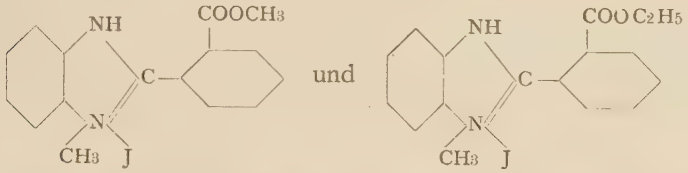
Einen Beweis, dass hier eine Aufspaltung durch Wasser zur Säure stattgefunden, gibt die Tatsache, dass die farblose Säure durch ein Wasser entziehendes Mittel (Essigsäureanhydrid) wieder in das rote Jodmethylat übergeht.



farblos rot

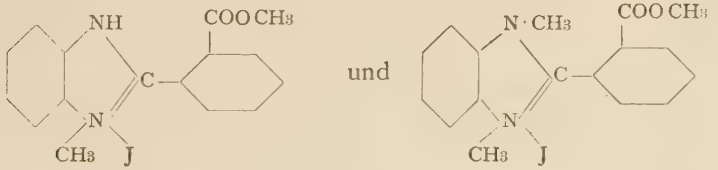
Da der rote Körper durch Wasser leicht zur Säure aufgespalten wird, konnte erwartet werden, dass mit wasserfreiem Methyl- resp. Aethylalkohol die entsprechenden Ester entstehen würden.

Es bildeten sich, wie vorausgesehen, die beiden fast farblosen Körper:



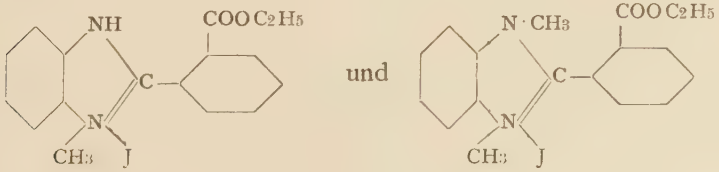
Während das Jodmethylat des Phenylphtalamidons und der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure sich nicht oder nur schwer umkrystallisieren liess, zeigte sich hier der Einfluss der eingetretenen Radikale, die beiden Ester konnten aus einigen Lösungsmitteln in erster Linie aus Wasser umkrystallisiert werden.

Durch Methylierung des Phenylphtalamidons durch Jodmethyl mit Methylalkohol als Lösungsmittel entsteht das schon auf anderem Wege dargestellte Dimethyl- und das Trimethylprodukt:



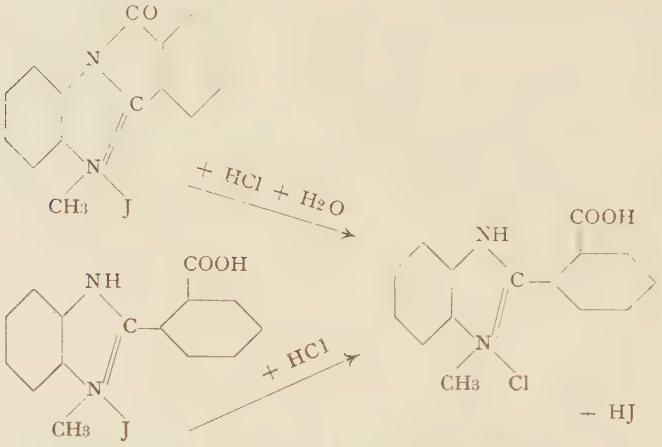
Zum gleichen Ergebnis führte die Methylierung des Methylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, während das Dimethylprodukt durch Behandlung mit Jodmethyl in den dimethylierten Ester übergeht.

Durch Methylierung des Aethylesters wurden die entsprechenden Körper erhalten:

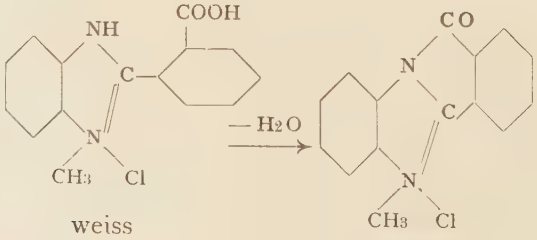


O. Fischer gelangte durch Methylieren des Benzimidazols bei 90—100° zuerst zum Jod freien Monomethylbenzimidazol, während hier unter den gleichen Bedingungen sofort die Jod enthaltenden Körper entstanden.

Zu den Substanzen, die an Stelle von Jod Chlor enthalten, konnte man durch direkte Chlorierung des Phenylphtalamidons nicht gelangen, da Chlormethyl bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas ist. Dagegen geht das rote Jodmethylat durch Behandlung mit Salzsäure oder Chlorkalium in das weisse Chlormethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure über; es findet also ein direkter Umtausch von Jod gegen Chlor statt. Auch das Jodmethylat der Säure, in Soda gelöst, verwandelt sich leicht durch Salzsäure in das weisse Chlormethylat:



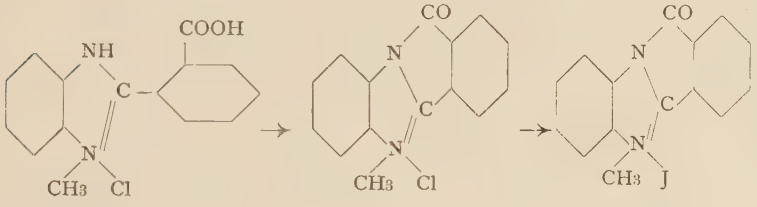
Das Chlormethylat der Säure gibt durch Wasserentziehung vermittelst Essigsäureanhydrid, wie vorausgesehen, das Chlormethylat des Phenylphtalamidons, einen grün-gelben, leicht zersetzlichen Körper:



weiss grün

Während durch Eintritt von Jod in das Molekül des Phenylphtalamidons eine Farbenänderung von gelb in rot stattfindet, wird durch Chlor nur eine geringe Änderung der Färbung erzielt.

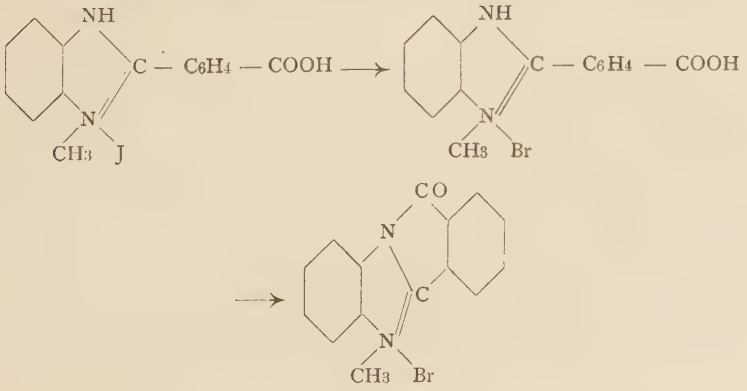
Wird das Chlormethylat der Säure kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, und zur Lösung Jodwasserstoffsäure zugegeben, so fällt das rote Jodmethylat aus, es findet ein direkter Rückumtausch von Chlor gegen Jod statt. Das erste mal wurde das Jod leicht durch Chlor ersetzt, das zweitemal trat das umgekehrte ein. Die Halogene sind also sehr leicht beweglich.



weiss grün rot

Durch Zugabe von festem Chlornatrium zur wässerigen Lösung des Jodmethylats der Säure entstand das weisse, gut krystallisierende Chlormethylat der Säure.

Unterwirft man das Jodmethylat der Säure der Behandlung mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht das hellbräunlich gefärbte Brommethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, aus der durch Essigsäureanhydrid das methylierte Bromphtalamidon, ein prächtig stark gelber Körper, sich darstellen lässt.

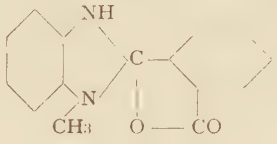


Also auch hier wieder der leichte Umtausch der Halogene.

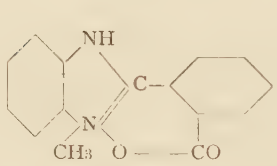
Bei der Behandlung mit Ammoniak geht das Chlormethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure in einen Halogen freien in Soda und Mineralsäuren leicht löslichen Körper über.

Derselbe Körper wird auch dadurch erhalten, dass die Lösungen des Jodmethylats resp. Chlormethylats der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure in Wasser mit Natriumacetat versetzt wurden. Der in Wasser unlösliche Körper schied sich in kurzer Zeit als weisses Pulver ab und war, wie die Analyse zeigte, ein Anhydrid. Zwei verschiedene Auffassungen seiner Konstitution sind möglich.

Der Körper kann das Lacton einer Carbinolbase sein:



oder ein Betaïn:



O. Fischer hat Arbeiten über Carbinolbasen der Benzimidazole veröffentlicht. Einige Ergebnisse daraus, welche für die vorliegende Arbeit nicht unwichtig sind, wurden schon kurz erwähnt.

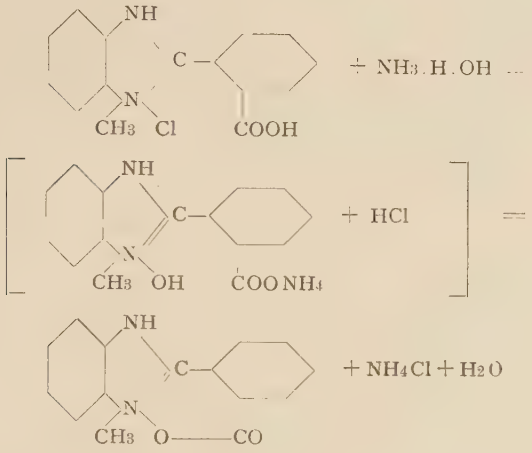
O. Fischer nimmt eine Wanderung der OH-Gruppe bei seinen Carbinolbasen an.

Aus dem Chlormethylat des methylierten Benzimidazols entsteht durch Silberoxyd die Ammoniumbase, welche sich leicht durch Wanderung der OH-Gruppe in die Carbinolbase verwandelt, die in Aether leicht löslich ist im Gegensatz zur Ammoniumbase. Die Carbinolbasen gaben keine Salze, alle Salze daraus sind Ammoniumsalze; Carbinolsalze existieren vielleicht in Lösung.

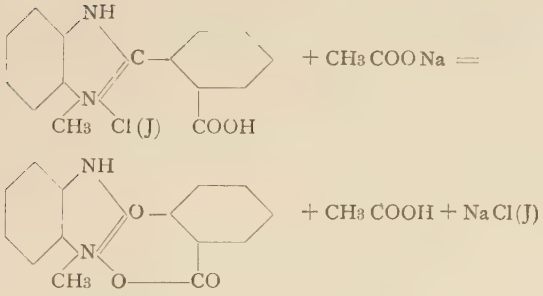
Eine derartige Wanderung des Hydroxyls ist hier aus noch näher auszuführenden experimentellen Gründen wahrscheinlich nicht anzunehmen. Diese Gründe sprechen dafür, dass hier

ein Körper mit einer dem Betaïn ähnlichen inneren Anhydridbildung entstanden war, entsprechend den Gleichungen:

1.



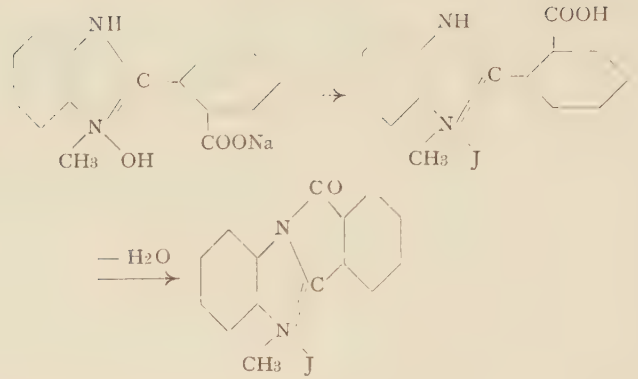
2.



Dass bei 2 freie Essigsäure entstand, konnte dadurch erkannt werden, dass die zuerst vollkommen neutrale Lösung nach Ausscheidung des Anhydrids stark sauer reagierte.

Als Stütze der Annahme einer Betaïn artigen inneren Anhydridbildung dienten folgende Tatsachen:

Der Körper gibt in Soda gelöst (wobei das Na-Salz der Oxysäure entsteht) mit Jodwasserstoffsäure das Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, welches durch Essigsäureanhydrid in das rote Jodmethylat des Phenylphtalamidons übergeführt werden kann.

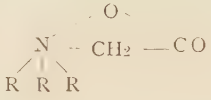


Dieser Vorgang ist für ein Lacton nur mit Rückwärtswanderung der OH-Gruppe zu erklären, denn für das Jodmethylat des Phenylphtalamidons ist die Konstitution als Ammoniumsalz feststehend.

Hätte der Körper die Lactonformel, d. h. wäre er ein γ-Lacton, so müsste er sehr beständig sein, und dürfte nicht durch Soda in der Kälte aufgespalten werden.

Das Anhydrid dagegen ist leicht löslich in kalter Soda, Kaliumbicarbonat- und Ammoniumcarbonatlösung unter Kohlendioxydentwicklung.

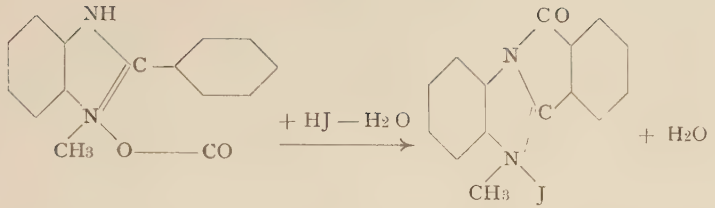
Die leichte Löslichkeit des Anhydrids in Bicarbonat ist auffallend, aber es liegt hier kein gewöhnliches Betaïn von der allgemeinen Formel



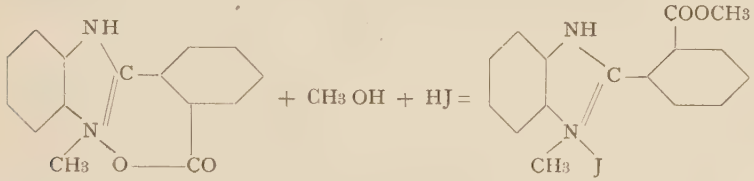
vor, sondern es befindet sich nur ein Methyl an einem Stickstoff, das andrerseits eine doppelte Bindung trägt.

Die Lösung des Betaïns in Soda gibt mit Salzsäure die weissen Nadeln des Chlormethylats der Säure, welches sich durch Essigsäureanhydrid und Jodwasserstoffsäure in das rote Jodmethylat umwandeln lässt. Durch Auflösen des Anhydrids in Salzsäure entsteht gleichfalls das Chlormethylat der Säure.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid verändert sich der Körper nur wenig, wohl aber bei Zugabe von Jodwasserstoffsäure. Es fallen sofort die roten Nadeln des Jodmethylats des Phenylphtalamidons aus:

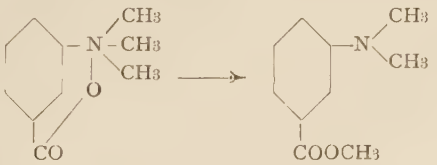


Durch Kochen des Anhydrids mit Methylalkohol unter Zusatz von Jodwasserstoffsäure entstand das Jodmethylat des Methylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.

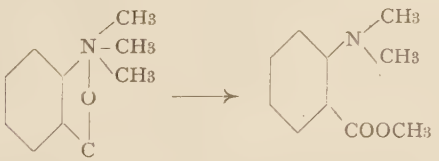


Eine weitere gute Stütze für die Annahme einer Betaïn artigen inneren Anhydridbildung gibt die Untersuchung der Produkte der trockenen Destillation.

Nach Griess [1]) lagert sich das von ihm dargestellte Betaïn der Trimethyl-m-amidobenzoësäure beim Schmelzen um in den isomeren m-Dimethylamidobenzoësäuremethylester:



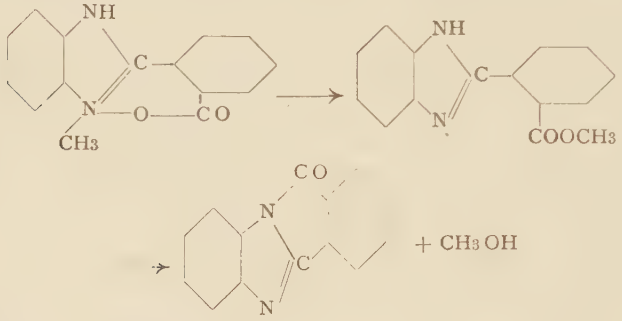
Willstätter und Kahn [2]) haben die gleiche Umwandlung in isomere Ester für einige von ihnen dargestellte Betaïne, z. B der Anthranilsäure festgestellt:



Das vorliegende Anhydrid zeigte dasselbe Verhalten, es ging beim Erhitzen teilweise in Phenylphtalamidon über. Dies

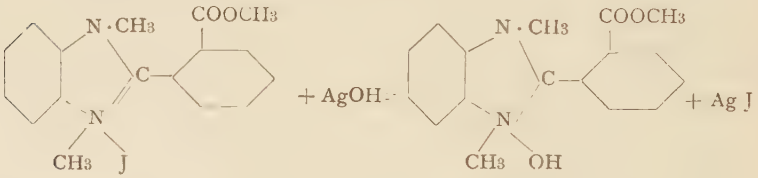
[1]) B. 6. 585. [2]) B. 37. 204.

ist nur so zu erklären, dass sich zuerst der Methylester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure bildete. Da dieser Ester durch Erhitzen über den Schmelzpunkt quantitativ in Phenylphtalamidon übergeht, enthielt in diesem Falle die Schmelze neben unverändertem Betaïn das Phenylphtalamidon.

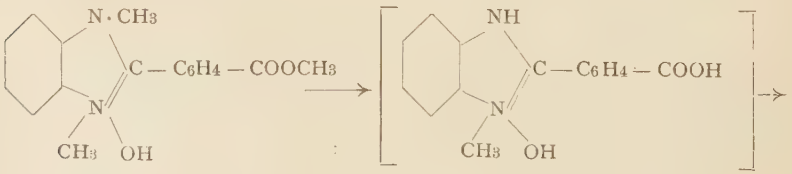


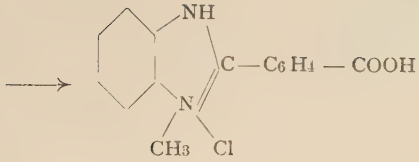
Für ein Lacton ist die Aufspaltung zum Ester nicht so einfach zu erklären.

Durch feuchtes Silberoxyd lässt sich aus dem Jodmethylat des N-Methyl-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters die zugehörige Ammoniumbase darstellen:



Sie ist eine Base, in Aether unlöslich, und kann durch Kochen oder Aetzalkali in eine in Aether lösliche Form (Carbinolbase) nicht übergeführt werden. Auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur wässerigen Lösung entsteht der Ausgangskörper zurück. Die Verseifung mit Salzsäure führt zu den weissen Nadeln des Chlormethylats der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure:





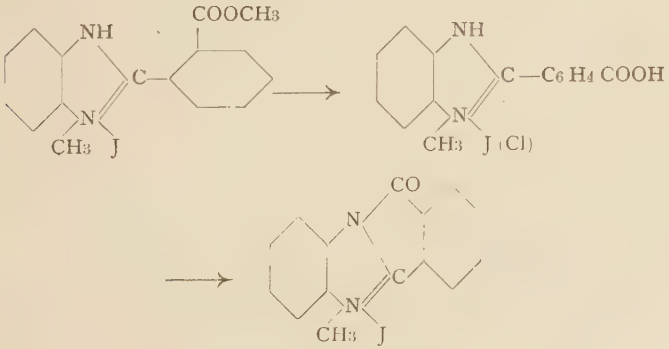
Auch die Ammoniumbase des monomethylierten Esters konnte durch Silberoxyd gewonnen werden, zeigte sich aber als äusserst unbeständig in freiem Zustande.

In allen Körpern wurde angenommen, dass die Halogene resp. das Hydroxyl am Stickstoff und nicht am Kohlenstoff stehen, d. h. dass hier Ammoniumsalze resp. Ammoniumbasen vorliegen.

Für das rote Jodmethylat ist diese Auffassung mit Sicherheit gegeben, denn dieser Körper entsteht direkt aus Jodmethyl und Phenylphtalamidon unter Verstärkung der Färbung des Phenylamidons, und gibt beim Erhitzen die beiden Komponenten leicht zurück. Auch beim trocknen Erhitzen der Jod-, Chlor- und Brommethylate der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure und des Phenylphtalamidons entsteht Phenylphtalamidon.

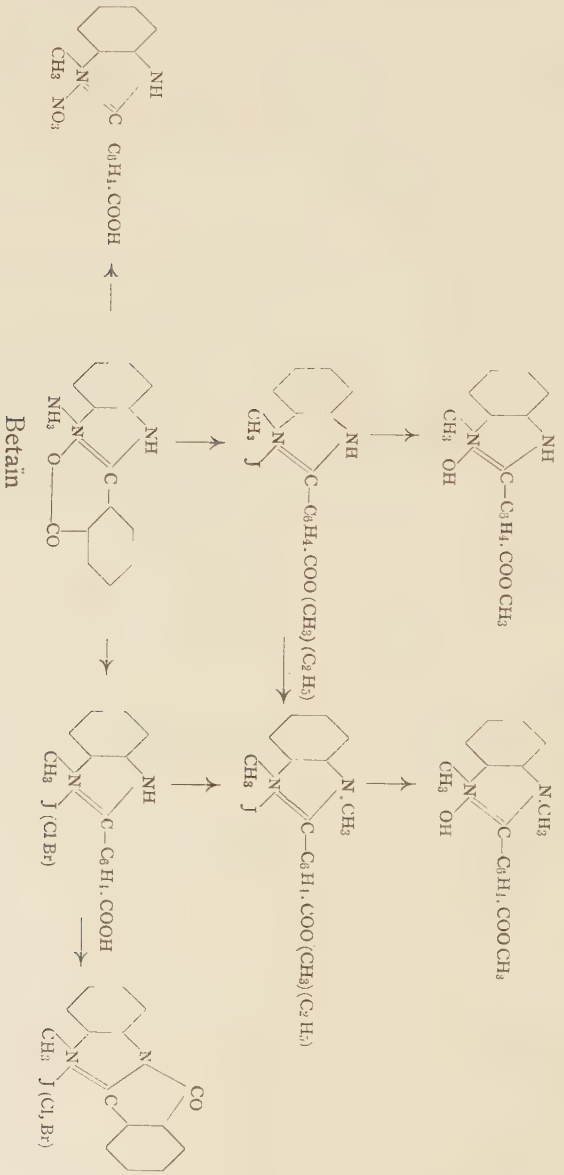
Da alle diese Körper durch verschiedene zum Teil schon erörterte Methoden in das rote Jodmethylat des Phenylphtalamidons umgewandelt werden können, darf auch hier der Sitz der Halogene am Stickstoff angenommen werden.

Bei den Estern hann dieselbe Voraussetzung bestehen bleiben. Das Jodmethylat des Methylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure gibt beim Verseifen mit Lauge das Jod- resp. Chlormethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, aus denen das rote Jodmethylat des Phenylphtalamidons entsteht:



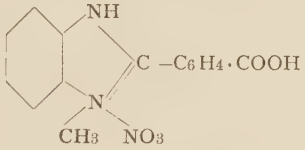
Durch Methylieren lässt sich der monomethylierte Ester in den dimethylierten überführen.

Auch für die Hydroxyl an Stelle von Jod enthaltenden Körper darf der Sitz des Hydroxyls aus schon angeführten Gründen am Stickstoff angenommen werden.

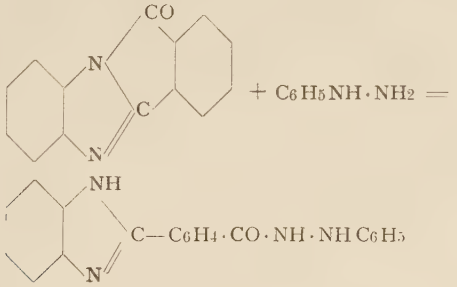


Da diese Auffassung für die angeführten Körper der Berechtigung nicht entbehrt, darf sie aus den schon erwähnten und dem noch anzuführenden Grunde auch für das Betaïn beibehalten werden. Aus diesem Körper können alle anderen durch verschiedene Methoden, welche z. T. als Darstellungsmethoden benutzt wurden, hergestellt werden. (Vgl. nebenstehende Formeln.)

Durch Behandlung des Betaïns mit verdünnter Salpetersäure wird ein Körper erhalten, der am Stickstoff die Gruppe NO_3 trägt:



Bei Versuchen das Phenylphtalamidon mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen, wurde vorwiegend das Phenylhydrazid der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure gebildet.

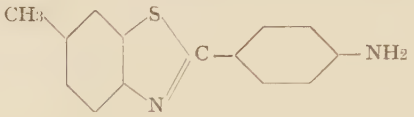


Während Phenylphtalamidon mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre erhitzt das rote Jodmethylat gibt, wirken Jodaethyl und Bromaethyl bei Temperaturen unter 150° und gleichen Bedingungen nicht ein, bei höheren Temperaturen entstehen harzige Produkte.

Amidoderivate der Benzimidazole und deren Azofarbstoffe sind schon zahlreich dargestellt worden.

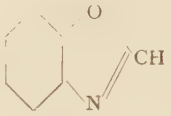
Die Eigenschaft die Baumwollfaser ohne Beize anzufärben kommt nicht nur, wie früher angenommen wurde, den Disazofarbstoffen, sondern auch unter anderen den Monoazofarbstoffen der Benzimidazole zu.

Die ersten substantiven Monoazofarbstoffe leiteten sich vom Dehydrothioparatoluidin, einem Benzthiazolderivat, ab.



Lellmann und Hailer[1]) haben gezeigt, dass der Schwefel durch Sauerstoff oder die Imidogruppe ersetzt werden kann, ohne dass den von diesen neuen Grundkörpern sich ableitenden Azofarbstoffen die Fähigkeit mangelt, auf ungebeizte Baumwolle zu ziehen.

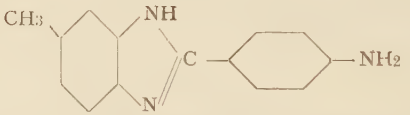
Im ersten Falle gelangt man zu Farbstoffen der Benzoxazole,



Benzoxazol

im andern Falle zu solchen der Benzimidazole.

Lellmann und Hailer[2]) stellten das Analogon des Dehydrothioparatoluidins, das p-Amidobenzenyltoluylenamidin dar,



welches diazotiert und mit Phenolen und Aminen gekuppelt, die ersten substantiven Baumwollfarbstoffe der Benzimidazolreihe gab.

Weitere Amidobenzimidazole und daraus substantive Monoazofarbstoffe stellten Muttelet[3]) und Pinnow und Wiskott[4]) dar.

Pinnow und Wiskott liessen unter anderem Nitro-o-phenylendiamin und Benzaldehyd einwirken und gelangten zu einem Nitrobenzaldehydin oder N-Benzyl-α-phenylnitrobenzimidazol und zu α-Phenylnitrobenzimidazol.

---

[1]) B. 26. 2760.
[2]) B. 26. 2760.
[3]) C. 1898 II 342 u 580.
[4]) B. 32. 898.

I. $NO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5CHO =$

$$2\,H_2O + NO_2 \cdot C_6H_3 \begin{cases} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ N \end{cases} C \cdot C_6H_5$$

II. $NO_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5CHO =$

$$H_2O + NO_2 \cdot C_6H_3 \begin{cases} NH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ N \end{cases} C \cdot C_6H_5 + C_6H_5CH_2OH$$

Durch Reduktion entstand N-Benzyl-α-phenylamidobenzimidazol und α-Phenylamidobenzimidazol, welches durch Diazotieren und Kuppeln substantive Baumwollfarbstoffe gab.

Um eine Amidogruppe in das Phenylphtalamidon einzuführen, wurde es der Nitrierung unterworfen. Dadurch entstanden zwei blass gelbgrüne resp. braune isomere Mononitrophenylphtalamidone, welche durch Lauge leicht in die entsprechenden isomeren Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäuren übergingen. Die beiden Säuren unterscheiden sich durch ihre Färbung. Die eine Säure, aus dem gelb-grünen Nitrophenylphtalamidon ist farblos, die andere orangefarbig. Die Löslichkeitsverhältnisse sind bei beiden annähernd dieselben. Durch Wasserentziehung lassen sich die Nitrosäuren wieder in die Nitrophenylphtalamidone überführen. Die orangefarbige Nitrosäure zeigt ausgesprochene Farbstoffeigenschaften. Sie färbt in neutraler Lösung die animalische Faser altgold, in saurer Lösung schön citronengelb, die weisse Säure färbt nicht, weder in saurem noch in neutralem Bade. Auffallend ist die stark gelbe resp. braun-rote Farbe der Salzlösungen der Nitrosäuren. Von den Nitrophtalamidonen färbt das orangefarbige die animalische Faser in saurem Bade gelb, doch ist nicht ausgeschlossen, dass eine geringe Menge beim Erwärmen des Bades sich zur färbenden Nitrosäure aufspaltet, der dann die Färbung zu verdanken ist.

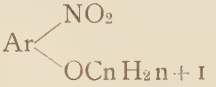
Die auffallende Tatsache, dass die eine Nitrosäure weiss, die andere orange ist, dass die eine keine färbenden Eigenschaften besitzt, während die zweite ein Farbstoff ist, und die gelbe resp. braun-rote Färbung der Salzlösungen scheint auf die Arbeiten von Hantzsch und seinen Mitarbeitern[1]) über

[1]) B. 39. 1073. 1084.

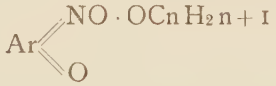
Nitrophenole etc. hinzuweisen und vielleicht eine gute Stütze für die dort entwickelten und praktisch belegten Theorien zu sein. Deshalb mögen hier einige wichtige Punkte aus erwähnten Arbeiten angedeutet werden.

Die Nitrophenole liefern zwei strukturverschiedene Ester, von denen der eine intensiv farbig ist. In den beiden isomeren Aethern sind die beiden Typen des echten Nitrophenols (der Pseudosäure) und des stärker sauren aci-Nitrophenols als reelle, gesondert chemische Individuen fixiert. Die farblosen Formen entsprechen den echten Nitrophenoläthern, die farbigen Formen sind als chinoïde Verbindungen aufzufassen.

Echter Nitrophenoläther, Benzolderivat, farblos.



aci-Nitrophenoläther, Chinonderivat, farbig.

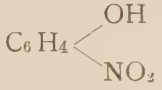


Die farbigen Ester können nur in minimaler Menge isoliert und von den isomeren farblosen Estern überhaupt nicht vollkommen getrennt werden. Die aci-Aether werden leicht zu Nitrophenolen verseift und lassen sich in echte Nitrophenoläther umlagern. Deshalb kann bei ihnen das Alkyl an gar keiner andern Stelle als am Stickstoff der isomerisierten Nitrogruppe stehen. Wegen ihrer Körperfarbe sind sie chinoïd.

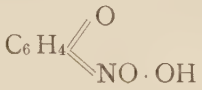
Diketonformel Superoxyformel

Die Existenz der den farblosen echten Nitrophenoläthern isomeren farbigen, chinoïden aci-Nitrophenoläther ist von Bedeutung für die Auffassung der freien Nitrophenole und ihrer Salze, oder aller Verbindungen, bei denen durch Bildung von Salzen oder einfachen Substitutionsprodukten die Körperfarbe auftritt oder sich wesentlich ändert. Die Nitrophenole sind

tautomer, also nur in einer Form bekannt, aber man kann auf Grund der Eigenschaften der Aether die Konstitution der Wasserstoffverbindung an ihrer Farbe erkennen:

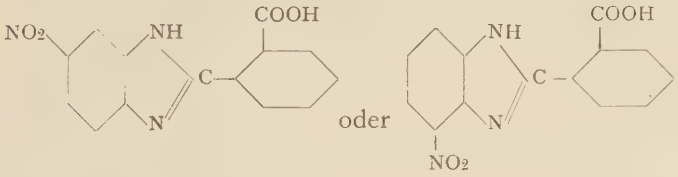


echtes Nitrophenol
farblos

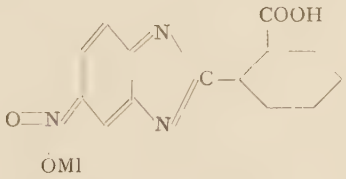


aci-Nitrophenol
farbig (chinoïd)

Auf die vorliegenden isomeren Nitrosäuren lässt sich diese Auffassung anscheinend übertragen. Hier sind beide Formen, die farblose, echte Nitrosäure, und die chinoïde aci-Form, gefärbte oder besser farbige Nitrosäure, vorhanden. Bei der Konstitution dieser weissen Säure ist die Stellung der Nitrogruppe im Benzolkern noch nicht sicher festgelegt, aber jedenfalls steht sie weder ortho noch para zur NH-Gruppe des Benzimidazolringes; es ergeben sich dann für die Nitrosäure, welche keine färbende Eigenschaften hat, mit einiger Wahrscheinlichkeit die Formeln:



Die farbige Nitrosäure besitzt in ihren Salzen — vielleicht auch in freier Form — mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit folgende Konstitution:



Die chinoïde para-Bindung erklärt gut das starke Färbevermögen der Substanz.

Durch die alte Farbstofftheorie lassen sich die erwähnten Tatsachen nicht gut erklären. Man könnte sagen, dass durch Eintritt des Carboxyls (also einer auxochromen Gruppe) die

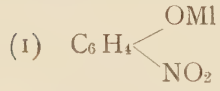
Farbstoffeigenschaft der Nitrosäure bedingt worden ist; nicht erklären lässt sich dann die Tatsache, dass die eine Säure weiss, die andere farbig und ein Farbstoff ist.

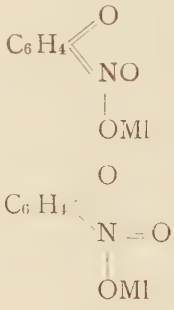
Nach Hantzsch [1]) ist jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen.

Dieser Vorgang könnte demnach auch bei den vorliegenden Nitrosäuren eingetreten sein, denn die weisse Nitrosäure gibt gelbe Na-Salzlösungen, die orangefarbige tief braun-rote.

Die farblosen Nitrophenole liefern (nach Hantzsch [2]) zwei verschieden farbige gelbe und rote Alkalisalze, die zwei konstitutiv verschiedenen Reihen angehören.

Man könnte die einen Salze nach der alten Auffassung als echte Nitrophenolsalze (1) ansehen, dann müssten mindestens die anderen Salze umgelagert sein und hätten die chinoïde Formel (2).

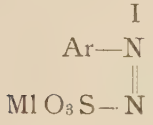
(1) 

(2)  oder

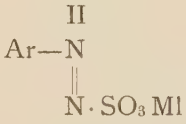
Diese einfache Deutung der beiden Reihen als derartige Strukturisomerie ist nicht haltbar, denn echte nitrierte Phenolsalze der Formel (1) müssten farblos sein. Da aber beide Salzreihen aus Nitrophenolen farbig (gelb und rot) sind, müssen beide isomerisierte Nitrophenolsalze sein. Hantzsch kommt zu der Auffassung, dass hier eine Stereoisomerie vorliegt. Die zahlreichen möglichen Strukturformeln (mit veränderten Benzolbindungen) verwirft er vor allem deshalb, weil ganz analoge gelbe und rote Salze auch bei »Nichtbenzolderivaten« aufgefunden worden sind, für die sich Strukturformeln, die eine Beteiligung des Benzolrings an der Isomerie aufweisen, überhaupt nicht aufstellen lassen.

[1]) B. 39. 3086. [2]) B. 40. 330.

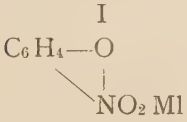
Die gelben und roten Nitrophenolsalze sind eine neue Klasse von stereoisomeren Stickstoffverbindungen, deren Formeln man in Anlehnung an die Stereoformeln der Diazosulfonate schreiben kann:

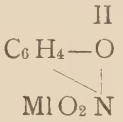


syn-Salze,
dunkler farbig

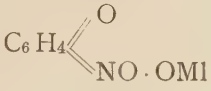


anti-Salze,
heller farbig

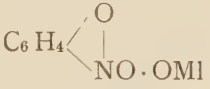




Die Formulierung geschieht unter Benutzung des »chinoiden« Types.



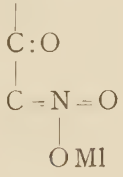
Ketoïd



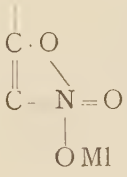
Chinoïd

In seinen Arbeiten »Über farblose, gelbe und rote Salze aus Nitroketonen« erwähnt Hantzsch,[1]) dass ihm die Auffindung völlig farbloser Salze, die als Ersatz für die unbekannten farblosen Nitrophenolsalze besonders wichtig sind, gelungen sei.

Die verschiedenen Nitroketonsalze werden folgendermassen formuliert:



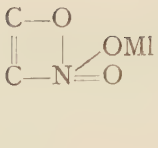
leuko Salz



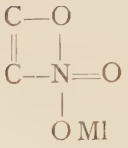
chromo Salz

Analog den für die isomeren chromo-Nitrophenolsalze aufgestellten Formeln können die beiden Modifikationen der chromo-Nitroketonsalze stereoisomere syn- und anti-Salze sein:

[1]) B. 40. 1523.



syn-Salz



anti-Salz

Nur ein genaues Studium der beiden Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäuren, ihrer Ester und Salze lässt erkennen, ob und wie weit die hier ganz kurz gestreiften Theorien von Hantzsch in Anwendung gebracht werden dürfen.

Durch Reduktion mit Hydrosulfit in Acetonlösung lässt sich aus dem gelb-grünen Nitrophenylphtalamidon ein leuchtend rotes Amidophenylphtalamidon darstellen, welches sowohl Wolle und Seide gelb-orange, als auch gebeizte Baumwolle rost-braun anfärbt. Diese Tatsache scheint mir recht interessant; die Amidoverbindung eines schwach gelb-grünen Nitrokörpers ist intensiv gefärbt und selbst ein Farbstoff. Worauf dies zurückzuführen ist, ist nicht ganz klar. Die Bildung einer neuen auxochromen Gruppe allein wird wohl kaum genügen, andererseits ist die Entstehung einer chinoïden Form ausgeschlossen.

Übrigens sind solche Fälle der gefärbten Basen bekannt.

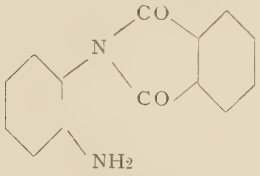
Einige Nitroanthrachinone sind schwach farbig, während die Amidoverbindungen eine rote Farbe besitzen. Sehr deutlich tritt dies beim α-Amido-β-methylanthrachinon zutage. Dieser Körper krystallisiert in prächtigen leuchtend rot gefärbten Nadeln, die Nitroverbindung ist nur sehr schwach farbig.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenolen und Aminen entstehen aus dem Amidophenylphtalamidon starke, substantive, gegen Seife und Licht recht beständige Monoazofarbstoffe, die die animalische Faser in sehr echten Tönen anfärben.

Zu bevorzugen ist die Kupplung mit Phenolen und Naphtolen, zu vermeiden als Azokomponenten sind Körper mit Sulfogruppen, welche die Reinheit der Färbung stark beeinträchtigen.

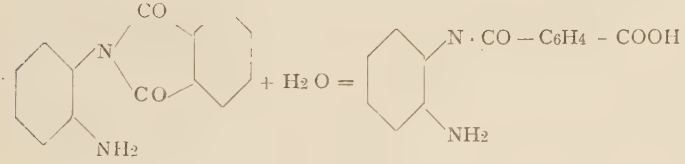
Essigsäureanhydrid führt das rote Amidophenylphtalamidon in ein leuchtend gelb gefärbtes, in schönen Nadeln krystallisierendes Acetylderivat über, welches die tierische Faser gelb färbt.

Bei den Reduktionsversuchen des o-Nitrophtalanils wurde ein gelblicher Körper in geringer Menge gefunden, der sich bei näherer Untersuchung als o-Amidophtalanil erwies.



Als Darstellungsmethode wurde die Reduktion des o-Nitrophtalanils in Aceton durch Hydrosulfit gewählt. o-Amidophtalanil besitzt basische wie saure Eigenschaften. Es bildet ein mineralsaures Salz, löst sich aber auch leicht in heisser Lauge und kommt durch Mineralsäuren in Form der Salze wieder heraus.

Durch längeres Kochen mit Lauge wird das o-Amidophtalanil verändert, wahrscheinlich entsteht die o-Amidophtalanilsäure.

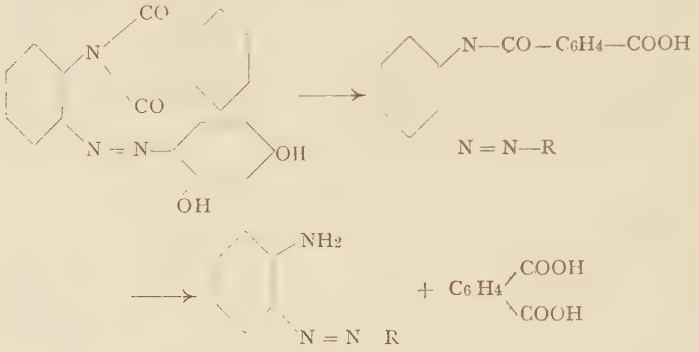


Der Eintritt der Amidogruppe in das Molekül scheint die grössere Beständigkeit im Vergleich zum o-Nitrophtalanil zu bedingen. o-Nitrophtalanil wird durch kochende Lauge sehr leicht zu o-Nitranilin und Phtalsäure aufgespalten, während es nicht gelang, o-Amidophtalanil durch dieselbe Behandlung in o-Phenylendiamin und Phtalsäure zu zerlegen.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit Phenolen und Aminen entstehen Monoazofarbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle nur schwach, Wolle und Seide mit kräftigen Tönen anfärben.

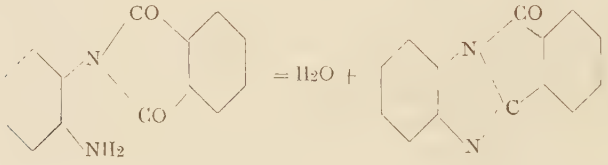
Mit Resorcin entsteht ein in Säuren schwer löslicher orange anfärbender Farbstoff, der durch längeres Kochen mit Lauge in einen anderen Farbstoff von rot-brauner Farbe übergeht. Nähere Untersuchungen nach dieser Richtung wurden nicht angestellt.

Vielleicht ist hier ein Weg gegeben, um zu einem o-Azofarbstoff des Anilins zu gelangen:



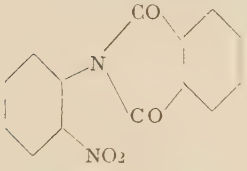
o-Amidophtalanil gibt durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein weisses, schön krystallisierendes Acetylderivat.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht o-Amidophtalanil in Phenylphtalamidon über.



EXPERIMENTELLER TEIL.

o-Nitrophtalanil.



Die Darstellung stützte sich auf die Vorschrift von Wetter[1]). Durch Verbesserung der Methode wurde die Ausbeute wesentlich erhöht.

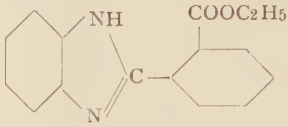
Phtalsäureanhydrid und o-Nitroanilin wurden innig gemengt und unter Zusatz von Natriumacetat als Kondensationsmittel im Emailtiegel im Oelbade 6 Stunden erhitzt. Die Temperatur wurde innerhalb einer Stunde auf 180° gebracht und während 5 Stunden zwischen 180—200° gehalten. Im Anfang trat lebhaftes Schäumen ein; während der ganzen Reaktion muss die Masse häufig gut durchgerührt, und das Gefäss mit einem Deckel versehen weden. Nach dem Erkalten wurde die Rohschmelze fein gepulvert und ca. 1 Stunde mit Wasser gekocht, um einen Teil des unveränderten o-Nitroanilins zu entfernen, filtriert und mit kochendem Wasser so lange nachgewaschen, bis das Waschwasser farblos ablief. Aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle wurde umkrystallisiert.

100 g Nitranilin, 105 g Phtalsäureanhydrid und 18 g geschmolzenes Natriumacetat gaben 190 g o-Nitrophtalanil (nicht umkrystallisiert).

Reines o-Nitrophtalanil bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 202—203°, ist sehr beständig gegen Säuren und wird durch Alkalien leicht zu Phtalsäure und o-Nitranilin aufgespalten. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich.

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1902.

Aethylester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure
(aus dem Silbersalz der Säure und Jodaethyl).



Diese umständliche Darstellungsweise des Aethylesters wurde gewählt um zu beweisen, dass der als »Aethoxylbase des Phenilphtalamidons« (Wetter) aufgefasste Körper nichts weiter ist, als der Aethylester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.

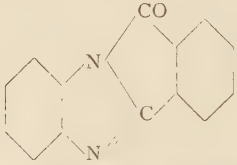
Zur Darstellung des Sibersalzes der Säure wurden 6 g Säure in eine Lösung von 6,5 g Silbernitrat eingetragen, und die Mischung einige Zeit unter häufigem Durchrühren stehen gelassen. Dann wurde abgesogen, und das Silbersalz im Vakuum getrocknet.

5 g Silbersalz und 4 g Jodaethyl wurden in wasserfreiem Benzol 2 Stunden gekocht. Vom abgeschiedenen Jodsilber wurde filtriert. Nach Entfernung eines Teiles des Benzols durch Abdestillieren krystallisierte der Ester in weissen Nädelchen aus, die sich identisch erwiesen mit der »Aethoxylbase des Phenylphtalamidons« und dem basischen »Alkoholadditionsprodukt« des Phenilphtalamidons von Bistrzycki.

Schmelzpunkt: 163 °.

Mischschmelzpunkt: 163 °.

Phenylphtalamidon.



a) Reduktion von o-Nitrophtalanil durch Zinn und Salzsäure.

Die Reduktionsversuche ergaben, dass die Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure ein salzsaures Salz bildet. Dieses ist sehr unbeständig, verwandelt sich schon durch Behandlung mit Wasser z. T. in die Säure. Der Schmelzpunkt liegt höher als

der der Säure. Während die Säure in Eisessig leicht löslich ist, wird das salzsaure Salz durch Eisessig kaum gelöst. Es bildet lange, seidenglänzende Nadeln, welche sich identisch erwiesen mit den von Wetter [1]) bei der Reduktion des o-Nitrophtalanils mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol gefundenen aber ihrem Wesen nach nicht erkannten »seidenglänzenden Nadeln«. Das salzsaure Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich, es gelingt aber nicht, eine vollkommene Lösung zu erhalten, weil immer ein Teil schon durch kaltes Wasser in die freie Säure verwandelt wird. Geeignet erwies sich bei der Reduktion ein Zusatz von Essigsäure.

o-Nitrophtalanil (40 g) wurde in eine auf dem Wasserbade befindliche Lösung von Zinnchlorür (130 g), Salzsäure (1,19 spez. Gewicht, 200 cm^3), Eisessig (60 g) eingetragen, und einige Zinngranalien zugegeben. Auf dem Wasserbade wurde solange erwärmt, bis Lösung eingetreten. Nachdem unter Eiskühlung in die grünbraune Lösung Salzsäuregas eingeleitet worden war, wurde der dadurch abgeschiedene Niederschlag auf einem Platinkonus abgesogen, der Niederschlag enthielt salzsaures Salz der Säure z. T. als Zinndoppelsalz.

Zur Entzinnung konnte Schwefelwasserstoff nicht benutzt werden, weil der durch Einleiten von Salzsäuregas entstandene Niederschlag nur in einer ziemlich stark sauren Lösung löslich war. Es wurde metallisches Zink genommen. In die auf dem Wasserbade erwärmte stark salzsaure Lösung wurden Zinkbleche eingetaucht, und sobald sich ein Blech mit einem Niederschlag von metallischem Zinn bedeckt hatte, dasselbe herausgenommen, abgespült, mit Sand gereinigt und wieder eingetaucht. Nachdem alles Zinn entfernt worden war, wurde die Lösung filtriert und mit dem gleichfalls filtrierten Spülwasser vereinigt. Die zinnfreie Lösung wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft; unter Eiskühlung Salzsäuregas eingeleitet, und das ausfallende salzsaure Salz der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure (lange, seidenglänzende Nadeln) auf dem Platinkonus abgesogen. Um die freie Säure aus ihrem salzsauren Salz abzuscheiden, wurde Natriumbisulfit benutzt. Die Säure selbst wurde mit möglichst wenig Essigsäureanhydrid gekocht, bis Lösung eingetreten, die Lösung filtriert, und das in gelben Nadeln beim

[1]) Inaug.-Diss. Basel 1902.

Erkalten ausfallende Phenylphtalamidon durch Wasser vollständig abgeschnitten.

Aus Alkohol krystallisierte es in langen, goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213°.

Ausbeute: 12 g Phenylphtalamidon (nicht umkrystallisiert).

Das Phenylphtalamidon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. durch Mineralsäuren und Alkalien wird es zur Säure aufgespalten.

b) Reduktion von o-Nitrophtalanil durch Eisenpulver.

Bedeutend bessere Ausbeuten ergab die Reduktion mit Eisen in essigsaurer Lösung.

o-Nitrophtalanil (50 g) wurde in Eisessig (1/2 l) durch Kochen gelöst, allmählich unter lebhaftem Schütteln Eisenpulver (30 g) eingetragen. Dabei findet eine lebhafte Gasentwicklung und heftiges Aufkochen der Flüssigkeit statt. Die rot-braune dickflüssige Masse wurde noch ca. 2 Stunden im Sieden erhalten. Nachdem ein Teil der Essigsäure abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt worden war, wurde der ausfallende Niederschlag, ein Gemenge von Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, Phenylphtalamidon und basischen Acetaten des Eisens, abgesogen und gut mit Wasser ausgewaschen. Der stark getrocknete und fein gepulverte Niederschlag wurde durch Essigsäureanhydrid auf schon erwähnte Weise in Phenylphtalamidon übergeführt.

Ausbeute: 32 g Phenylphtalamidon (roh), 26 g Phenylphtalamidon (aus Alkohol umkrystallisiert) = 75 % d. Th. (auf o-Nilrophtalanil bezogen).

c) Reduktion des o-Nitrophtalanils durch Hydrosulfit.

o-Nitrophtalanil wurde in Eisessig durch Kochen gelöst, und Lösungen von festem technischen Hydrosulfit in Wasser portionenweise unter starkem Schütteln zugegeben, bis eine Reaktion bei Zugabe von Hydrosulfit nicht mehr beobachten werden konnte. Vom anorganischen Schlamm wurde filtriert und der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand, welcher aus Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, anorganischen Salzen und etwas Schwefel bestand, wurde mit Wasser auf-

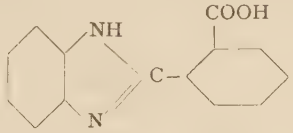
geschlämmt, filtriert, gut nachgewaschen und durch Essigsäureanhydrid in Phenylphtalamidon umgewandelt.

Die Ausbeute war dieselbe, wie bei der Reduktion durch Eisen.

d) Versuche zur Reduktion des o-Nitrophtalanils durch Phenylhydrazin.

Der Nitrokörper wurde durch Phenylhydrazin nicht reduziert, sondern aufgespalten. Es entstand Phtalphenylhydrazidsäure und o-Nitranilin.

Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.

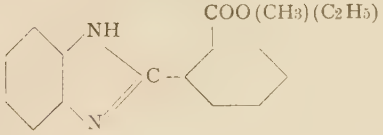


Durch Kochen von Phenylphtalamidon mit verdünnter Kalilauge entstand unter Entfärbung das Kaliumsalz der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Da mit Mineralsäuren lösliche Salze entstehen, wurde die Säure durch Weinsäure ausgefällt, abgesogen und mit Wasser stark nachgewaschen.

Ausbeute: quantitativ.

Die Säure geht durch Essigsäureanhydrid wieder in Phenylphtalamidon über.

Methyl- resp. Aethylester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.

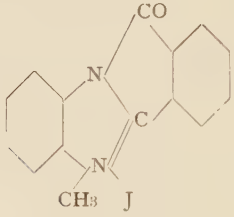


Phenylphtalamidon wurde in möglichst wenig absolutem Methyl- resp. Aethylalkohol eingetragen. Auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure trat beim Kochen des Gemenges Entfärbung und Lösung ein. Die Lösung wurde durch Wasser stark verdünnt, und durch Ammoniak oder verdünnte Lauge der Ester abgeschieden.

Ausbeute: 90% d. Th.
Schmelzpunkt des Methylesters: 188°.
Schmelzpunkt des Aethylesters: 163°.

Die Ester gehen durch Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phenylphtalamidon über.

Jodmethylat des Phenylphtalamidons.



1 Mol. Gew. Phenylphtalamidon wurde mit ca. 2 Mol. Gew. Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 6—8 Stunden auf 90 bis 100° erhitzt (Wasserbad), und das Reaktionsprodukt, ein fester roter Körper, im Vakuum vom überschüssigen Jodmethyl befreit.

Der Körper wurde von den meisten Lösungsmitteln verändert, dagegen fällt er aus Essigsäureanhydrid- und Chloroformlösung bei gewisser Konzentration in kleinen, roten Nadeln aus.

Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird er schon zum Teil in das farblose Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure verwandelt, sowie durch längeres Stehen an der Luft im Lichte, wobei er sich heller färbt. Beim trockenen Erhitzen liefert er Jodmethyl und Phenylphtalamidon.

Schmelzpunkt nach langsamer Sinterung um 200° (unter Schwarz-rot-Färbung).

Ausbeute:

15 g Phenylphtalamidon und 25 g Jodmethyl gaben 25 g Jodmethylat.

Zur Analyse wurde der Körper, zu dessen Darstellung ganz reines Phtalamidon benutzt worden war, mit wenig reinem Alkohol digeriert, abgesogen und im Vakuumexsikator getrocknet.

Analyse:

0,1810 g Substanz gaben 0,3293 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

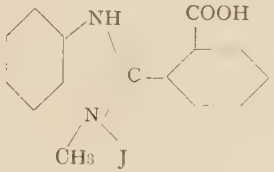
0,2113 g Substanz gaben 15,05 cm^3 N bei 22° und 739,5 mm Druck.

0,2154 g Substanz gaben 0,1390 g AgJ.

$C_{15}H_{11}ON_2J$

Ber.:	C 49,72	H 3,07	N 7,75	J 35,09
Gef.:	C 49,60	H 3,28	N 7,84	J 34,87

Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



Das rote Jodmethylat wurde auf dem Wasserbade mit Wasser erwärmt bis Lösung eingetreten. Nach dem Erkalten wurde von einem braunen Nebenprodukt filtriert und die klare, gelbliche Lösung eingedampft. Es entstand ein hell-gelblich gefärbter Körper, der sich nur aus Eisessig in Form von kleinen gelblich-weissen glänzenden Würfeln umkrystallisieren liess.

Sehr leicht löslich in Wasser, Eisessig, Alkohol, Essigester; unlöslich in Benzol, Ligroïn; fast unlöslich in Chloroform.

Leicht löslich in kalter Soda.

Schmelzpunkt nach langsamer Sinterung 200—210°.

Ausbeute:

9 g Jodmethylat gaben 8,5 g Säure.

Zur Analyse wurde ganz reines Jodmethylat des Phtalamidons mehrmals mit Wasser abgedampft und im Exsikator getrocknet.

Analyse:

0,1946 g Substanz gaben 0,3410 g CO_2 und 0,0650 g H_2O.

0,1957 g Substanz gaben 0,3426 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

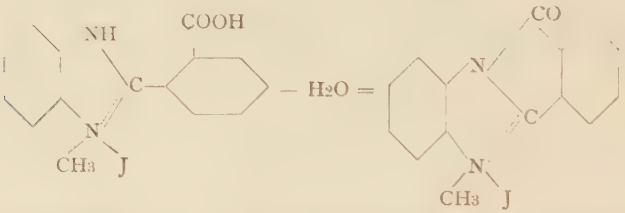
0,2065 g Substanz gaben 13,8 cm^3 N bei 16° und 741 mm Druck.

0,2209 g Substanz gaben 0,1359 g Ag J.

$C_{15}H_{13}O_2N_2J$.

Ber.: C 47,36 H 3,45 N 7,39 J 33,37.
Gef.: C 47,77 H 3,74 N 7,59 J 33,10.
Gef.: C 47,74 H 3,71.

Durch Essigsäureanhydrid wird das Jodmethylat der Säure in das Jodmethylat des Phtalamidons umgewandelt.



Mit möglichst wenig Essigsäureanhydrid wurde gekocht: ohne sich zu lösen geht die farblose Säure in die roten Nadeln über.

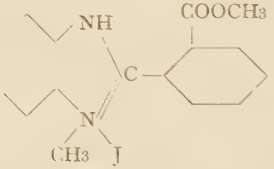
Analyse:

0,2084 g Substanz gaben 14,85 cm^3 N bei 14° und 727 mm Druck.

$C_{15}H_{11}ON_2J$

Ber.: N 7,75
Gef.: N 8,01

Jodmethylat des Methylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



a) Phenylphtalamidonjodmethylat wurde auf dem Wasserbade in absolutem Methylalkohol gelöst. Nach dem Erkalten wurde filtriert und zur Trockne abgedampft. Es entstand ein gelblich gefärbter Körper, der zur Reinigung aus Wasser umkrystallisiert wurde.

Grosse weisse, glänzende, stern- oder säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 174°.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Der Körper ist basischer Natur, er löst sich in kalter Salzsäure, auf Zusatz von Soda fällt der Ester wieder aus.

Ausbeute: ca. 90% d. Th.

b) Derselbe Ester entstand durch Methylieren von Phenylphtalamidon.

Phtalamidon (5,5 g), Jodmethyl (4 g) und Methylalkohol (10 cm^3) wurden im zugeschmolzenen Rohr 2—3 Stunden auf 90—100° erhitzt. Der flüssige Röhreninhalt war vorwiegend das Jodmethylat des Methylesters neben wenig Jodmethylat des am zweiten Stickstoff methylierten Methylesters.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser konnten die beiden Körper getrennt werden, da der methylierte Methylester in Wasser leichter, das Jodmethylat des Esters schwerer darin löslich ist.

Zur Analyse wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisiert.

Analyse:

0,1950 g Substanz gaben 0,3480 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.

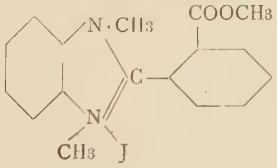
0,2070 g Substanz gaben 12,85 cm^3 N bei 13° und 753 mm Druck.

0,1952 g Substanz gaben 0,1156 g AgJ.

$C_{16} H_{15} O_2 N_2 J$

Ber.:	C 48,72	H 3,84	N 7,13	J 32,18
Gef.:	C 48,66	H 4,01	N 7,23	J 32,02

Jodmethylat des N-Methyl-Benzimidazol-o-carbonsäuremethylesters.



Dieser Körper entsteht:

a) Durch Methylieren von Phenylphtalamidon:

1 Mol. Gew. Phenylphtalamidon wurde mit 2 Mol. Gew. Jodmethyl und wenig Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 3—4 Stunden auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand vorwiegend aus dem Trimethylprodukt.

Aus Wasser wurde umkrystallisiert. Grosse, fast weisse, prismenförmige, derbe Krystalle vom Schmezpunkt 230°.

Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Sehr schwache Base.

Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert.

Analyse:

0,2110 g Substanz gaben 0,3854 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

0,2323 g Substanz gaben 14,2 cm^3 N bei 14° und 756 mm Druck.

0,1991 g Substanz gaben 0,1145 g AgJ.

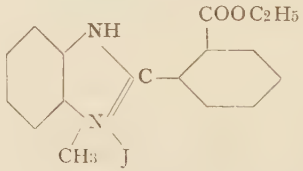
	$C_{17}H_{17}O_2N_2J$			
Ber.:	C 49,99	H 4,22	N 6,89	J 31,07
Gef.:	C 49,81	H 4,48	N 7,15	J 31,32

b) Durch Methylieren des Methylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure:

1 Mol. Gew. Methylester wurde mit 2 Mol. Gew. Jodmethyl und Methylalkohol 6—8 Stunden auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

c) Durch Methylieren des Jodmethylats des Methylesters durch Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei 100°.

Jodmethylat des Aethylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



Das rote Jodmethylat des Phenylphtalamidons wurde in absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbade gelöst, filtriert und abgedampft. Der Rückstand, ein hell gelblicher Körper,

liess sich aus Wasser umkrystallisieren. Derbe, prismenförmige, glänzende, fast weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 191°.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn.

Sehr schwache Base.

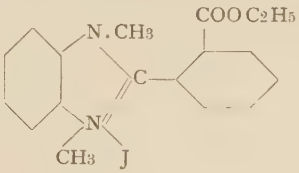
Analyse:

0,1611 g Substanz gaben 10,4 cm³ N bei 19° und 738 mm Druck.

$C_{17}H_{17}N_2O_2J$

Ber.: N 6,89
Gef.: N 7,20

Jodmethylat des N-Methyl-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäureaethylesters.



1 Mol. Gew. des Aethylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure wurde mit 1½ Mol Gew. Jodmethyl und wenig Aethylalkohol im zugeschmolzenen Rohr 6—8 Stunden auf 90—100° erhitzt.

Der flüssige Röhreninhalt wurde im Vakuum fest und enthielt hauptsächlich den N-Methyl-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäureaethylester, der aus Essigester in schneeweissen, warzenförmig gruppierten Nädelchen, aus Wasser in hell gelblichen zentimeterlangen Säulen krystallisiert.

Schmelzpunkt 175°.

Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroïn.

Sehr schwache Base.

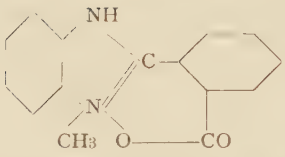
Analyse:

0,2288 g Substanz gaben 13 cm³ N bei 16° und 748,5 mm Druck.

$C_{18}H_{19}N_2O_2J$

Ber.: N 6,65
Gef.: N 6,80

Betaïn.



Das Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure wurde in Wasser gelöst und krystallisiertes Natriumacetat zugegeben. Es fiel nach einigem Stehen ein weisser Niederschlag aus, welcher durch Kratzen der Gefässwände mit einem Glasstab schnell vermehrt werden konnte. Aus Alkohol wurde umkrystallisiert. Mikroskopische, schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 280—281°.

Ausbeute quantitativ.

Leicht löslich in Eisessig, schwerlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Essigester, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Xylol.

Zur Analyse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und bei 120° getrocknet.

Analyse:

0,2098 g Substanz gaben 0,5464 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.

0,1881 g Substanz gaben 0,4911 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

0,1898 g Substanz gaben 19,2 cm^3 N bei 13° und 735,5 mm Druck.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$

Ber.:	C 71,37	H 4,81	N 11,53
Gef.:	C 71,07	H 5,13	N 11,56
	C 71,20	H 4,86	

Titration:

0,1784 g Substanz

verbraucht: 7,40 cm^3 1/10 n. NaOH
berechnet: 7,08 » 1/10 n. NaOH

0,2186 g Substanz

verbraucht: 8,9 cm^3 1/10 n. NaOH
berechnet: 8,7 » 1/10 n. NaOH

Der Körper löst sich in kalter Soda, auf Zusatz von Salzsäure fielen die weissen Nadeln des Chromaethylats der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure aus, welche sich mit Essigsäureanhydrid gekocht auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure in die roten Nadeln des Jodmethylats des Phenylphtalamidons umwandelten.

In Soda gelöst und mit Jodwasserstoffsäure versetzt entstand das Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure, welches mit Essiganhydrid die roten Nadeln des Jodmethylats gab.

Durch Kochen des Betaïns mit Methylalkohol unter Zusatz von Jodwasserstoffsäure entstand das Jodmethylat des Methylesters der Säure.

Das Betaïn ist leicht löslich in kalter Kaliumbicarbonat- und Ammoniumcarbonatlösung. Durch Essiganhydrid wurde es nicht verändert.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstand Phenylphtalamidon.

2—3 g Betaïn wurde in einem Reagensglase, das sich in einem zweiten weiteren Glase befand, langsam erwärmt. Beide Gläser waren in ein Luftbad eingetaucht worden, in welchem ein Thermometer dicht neben dem Reagensglase aufgehängt war. Das Erhitzen wurde bis 288° fortgesetzt, und die Temperatur solange auf dieser Höhe gehalten, bis das zuerst aufgetretene starke Schäumen fast ganz nachgelassen hatte. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit wenig Alkohol durchgerührt, erwärmt und filtriert. Auf dem Filter blieb das unveränderte Betaïn zurück, während aus dem Filtrat Phenylphtalamidon in gelben Nadeln krystallisierte, die nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 212° zeigten. Durch längeres oder höheres Erhitzen wurde das Betaïn verharzt.

Kalte Salzsäure führte es in das Chromethylat der Säure über.

Analyse:

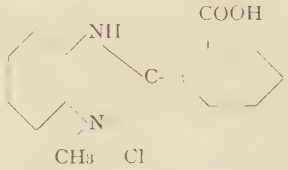
0,2150 g Substanz gaben 18,6 cm^3 N bei 741 mm und 18°.

$C_{15} H_{13} N_2 O_2 Cl$

Ber.:	N 9,73
Gef.:	N 9,736

Durch Abdampfen des Chlormethylats der Säure auf dem Wasserbade mit Ammoniak entstand gleichfalls das Betaïn.

Chlormethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



Das Betaïn wurde in Soda oder das Jodmethylat der Säure in wenig Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fielen weisse Nadeln aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Schneeweisse, schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 272—274°.

Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Wasser. Schwer löslich in Benzol.

Analyse:

0,1442 g Substanz gaben 12,5 cm^3 N bei 18° und 744 mm Druck.

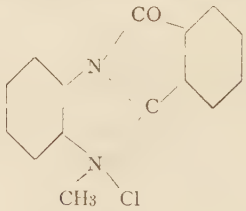
0,1969 g Substanz gaben 0,0995 g AgCl.

$C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$

Ber.:	N 9,73	Cl 12,30
Gef.:	N 9,75	Cl 12,49

Das Chlormethylat löst sich beim Kochen in Essigsäureanhydrid unter Gelbfärbung. Auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure fallen die roten Nadeln des Jodmethylats aus. Aus diesem entsteht das Chlormethylat dadurch zurück, dass der rote Körper in Wasser gelöst und NaCl zugesetzt wird.

Chlormethylat des Phenylphtalamidons.



Das Chlormethylat der Säure wurde mit möglichst wenig Essiganhydrid gekocht und die grün-gelbe Lösung im Vakuumexsikator bei Gegenwart von Stangenkali verdunstet. Es blieb ein grün-gelber Körper zurück, der leicht zersetzlich war und von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wurde. Der Körper liess sich nicht umkrystallisieren.

Zur Analyse wurde reines Chlormethylat mit reinem Essigsäureanhydrid behandelt, und das Anhydrid im Vakuum vollständig entfernt. Schmelzpunkt unscharf um 200°.

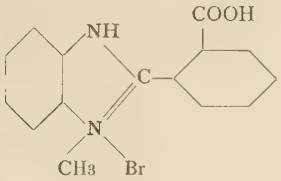
Analyse:

0,1852 g Substanz gaben 16 cm^3 N bei 13° und 749 mm Druck.

$C_{15}\ H_{11}\ N_2\ OCl$

Ber.: N 10,36
Gef.: N 10,07

Brommethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



Das Betaïn wurde in Soda gelöst: auf Zusatz vom Bromwasserstoffsäure fielen bräunlich gefärbte, derbe, glänzende Nadeln aus.

Aus Wasser konnte umkrystallisiert werden.

Hell bräunlich gefärbte, derbe, glänzende nadel- ode säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 270° (unscharf).

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn.

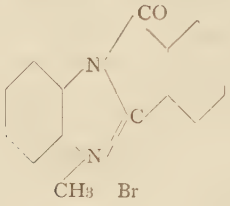
Analyse:

0,1746 g Substanz gaben 13,15 cm^3 N bei 18° und 741 mm Druck.

$C_{15}\ H_{13}\ N_2\ O_2\ Br$

Ber.: N 8,43
Gef.: N 8,48

Brommethylat des Phenylphtalamidons.



Das Brommethylat der Säure wurde in möglichst wenig Essigsäureanhydrid durch Kochen gelöst. Beim Erkalten verwandelte sich die Lösung in einen Brei von gelben Nadeln. Diese wurden abgesogen und vollständig vom Essiganhydrid im Vakuumexsikator befreit. Der Körper bildet leuchtend gelbe Nadeln, ist wenig beständig und liess sich nicht umkrystallisieren.

Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Chloroform.

Schmelzpunkt unscharf um 230° unter schwarz-rot Färbung.

Analyse:

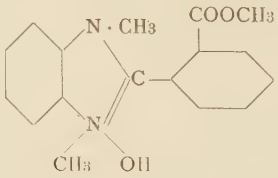
0,2281 g Substanz gaben 18,3 cm^3 N bei 19° und 738 mm Druck.

$C_{15}\ H_{11}\ N_2\ O\ Br$

Ber.:	N 8,91
Gef.:	N 8,96

Auch das Brommethylat ist wie das Chlormethylat und das Jodmethylat des Phenylphtalamidons wenig beständig. Durch längeres Stehen entfärben sich die gelben Nadeln fast ganz; es entsteht das Brommethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Von den drei Verbindungen ist das Jodmethylat am beständigsten, dann folgt das Brom- und schliesslich das Chlormethylat.

Ammoniumbase.



Das Jodmethylat des N-Methyl-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters wurde in destilliertem Wasser gelöst und mit einem Überschuss von feuchtem Silberoxyd gut durchgeschüttelt. Das grau-braune Silberoxyd verwandelte sich dabei in das gelbliche Jodsilber. Nach kurzer Zeit wurde filtriert und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Auf dem Filter blieb das Jodsilber und das überschüssige Silberoxyd zurück, im Filtrat befindet sich die Ammoniumbase.

Zur Darstellung des Silberoxyds wurde eine Lösung von Silbernitrat mit reiner Kalilauge versetzt, und der entstandene grau-braune Niederschlag solange mit reinem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat vollkommen neutral reagierte und keine Fällung von Chlorsilber mit Salzsäure gab.

Die wässerige Lösung der Ammoniumbase wurde abgedampft. Ein weisser Körper blieb zurück, welcher leicht löslich war in Wasser, Alkohol, Essigester, Eisessig, Aceton, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn, Xylol und nicht umkrystallisiert werden konnte.

Schmelzpunkt 252°.

Analyse:

0,1074 g Substanz gaben 0,2684 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.

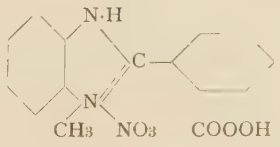
0,2191 g Substanz gaben 19,1 cm^3 N bei 19° und 737 mm Druck.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$

Ber.:	C 68,39	H 5,89	N 9,41
Gef.:	C 68,16	H 6,18	N 9,71

Auf Zusatz von Jodwasserstoff zur wässerigen Lösung der Ammoniumbase entstand der als Ausgangsmaterial benutzte Ester. Durch längeres Kochen mit Lauge und nachfolgendes Ansäuern durch Salzsäure fielen die weissen Nadeln des Chlormethylats der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure aus.

Salpetersaures Salz des Betaïns.



Dieser Körper entstand, als eine Lösung des Betaïns in Soda mit nicht zu verdünnter Salpetersäure ausgefällt wurde.

Weisse derbe Nadeln vom Schmelzpunkt 191° (unter starkem Aufschäumen).

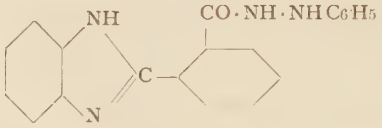
Analyse:

0,1768 g Substanz gaben 20,5 cm^3 N bei 744 mm Druck und 16°.

$C_{15} H_{13} N_3 O_5$

Ber.:	N 13,36
Gef.:	N 13,22

Phenylhydrazid der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure.



Phenylphtalamidon wurde mit einem Überschuss von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten fielen weisse Nadeln aus. Sie sind fast unlöslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroïn, Wasser, schwer löslich in Essigester, leicht löslich in Eisessig.

Aus Essigester wurde umkrystallisiert. Schneeweisse Nadeln oder Säulen vom Schmelzpunkt 244°.

Analyse:

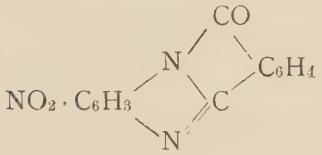
0,1747 g Substanz gaben 26,30 cm^3 N bei 13° und 731 mm Druck.

$C_{20} H_{16} N_4 O$

Ber.:	N 17,17
Gef.:	N 17,11

Mit Essigsäureanhydrid gekocht verwandelte sich der Körper in Phenylphtalamidon. Durch verdünnte Lauge wird Phenylhydrazin abgespalten.

Nitrophenylphtalamidon 1.



Phenylphtalamidon wurde mit möglichst wenig starker Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) übergossen, und zu der sofort entstandenen Lösung tropfenweise etwas Essiganhydrid hinzugefügt. Da der Lösungsvorgang unter Wärmeentwicklung vor sich geht, muss durch kaltes Wasser von aussen gekühlt werden. Nach 12—24-stündigem Stehen wurde viel Wasser zu der Lösung hinzugefügt, der dadurch abgeschiedene Niederschlag, bestehend aus Nitrophenylphtalamidon und wenig Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure, abgesogen, ausgewaschen und getrocknet.

Aus Eisessig wurde umkrystallisiert. Nitrophenylphtalamidon fällt in Form kleiner blass gelb-grüner Nadeln aus, während die Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure ungelöst zurückbleibt.

Um die als Nebenprodukt entstandene Säure in Nitrophenylphtalamidon 1 überzuführen, wurde dieselbe nach scharfem Trocknen in wenig Essiganhydrid durch Kochen gelöst, die Lösung filtriert, und aus dem Filtrat das ausfallende Nitrophenylphtalamidon durch Wasser vollkommen abgeschieden.

Unter Berücksichtigung dieser Überführung in Nitrophenylphtalamidon betrug die Ausbeute 90—95 % d. Th.

Nitrophenylphtalamidon schmilzt bei 239° und ist löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Essigester, Benzol, Ligroïn und Wasser.

Analyse:

0,1844 g Substanz gaben 0,4324 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.

0,2285 g Substanz gaben 31,05 cm^3 N bei 15° und 757 mm Druck.

0,2040 g Substanz gaben 0,4755 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

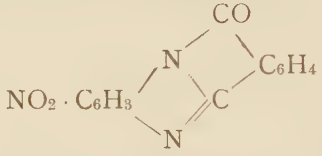
0,2268 g Substanz gaben 30,9 cm³ N bei 15° und 755 mm Druck.

$C_{14}H_7N_3O_3$

Ber.:	C 63,35	H 2,67	N 15,88
Gef.:	C 63,94	H 3,72	N 15,85
	C 63,57	H 2,92	N 15,86

Nitrophenylphtalamidon ist sehr beständig gegen Säuren. durch Alkalien wird es leicht zum entsprechenden Salz der Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure aufgespalten.

Nitrophenylphtalamidon 2.



Phenylphtalamidon wurde in Essiganhydrid gelöst und ohne äussere Kühlung Salpetersäure (1,52 spez. Gew.) hinzugegeben. Die Lösung erwärmte sich stark und sofort begann eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Stickstoffperoxyd. Nach mehrstündigem Stehen wurde durch viel Wasser der gebildete Nitrokörper in Form eines gelb-braunen Niederschlages ausgefällt. Unter Umständen fällt der Nitrokörper ölig aus; in diesem Falle muss durch längeres Rühren der Körper in die feste Form übergeführt werden.

Der Niederschlag bestand vorwiegend aus dem isomeren Nitrophenylphtalamidon neben wenig der isomeren Nitrosäure und einem Dinitroprodukt. Er wurde abgesogen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisiert. Durch mehrfaches Umkrystallisieren erhält man das Nitrophenylphtalamidon rein. Es krystallisiert in ganz kleinen braunen Nädelchen, welche unscharf über 280° unter Zersetzung schmelzen.

Nitrophenylphtalamidon 2 ist löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroïn.

Analyse:

0,2041 g Substanz gaben 29,6 cm³ N bei 740 mm und 19°.
0,1682 g Substanz gaben 24,2 cm³ N bei 742 mm und 18°.

$C_{14}H_7N_3O_3$

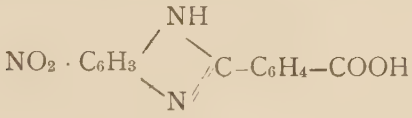
Ber.:	N 15,88
Gef.:	N 16,23
	N 16,21

Der Stickstoffgehalt musste, wie vorauszusehen war, etwas zu hoch gefunden werden, weil durch Umkrystallisieren Spuren eines höher nitrierten Körpers nicht entfernt werden konnten.

Das isomere Nitrophenylphtalamidon ist beständig gegen Säuren, durch Alkalien wird es leicht zum entsprechenden Salz der Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure aufgespalten.

Die animalische Faser färbt es in saurem Bade schön citronengelb. Jedoch ist nicht ausgeschlossen, dass beim Erwärmen des sauren Bades etwas Nitrosäure entsteht, die allein die Färbung bewirkt.

Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure 1.



Löst man das gelb-grüne Nitrophenylphtalamidon in Alkalien durch Erwärmen und fügt verdünnte Salzsäure hinzu, so fällt die Säure in kleinen schneeweissen Nädelchen aus, welche in Wasser und den üblichen organischen Solventien fast unlöslich sind.

Die Säure schmilzt unscharf zwischen 280 und 300° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde sie mehrmals in kalter Soda gelöst, mit Säure ausgefällt, gut mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Analyse:

0,1815 g Substanz gaben 24,3 cm^3 N bei 738 mm und 20°.

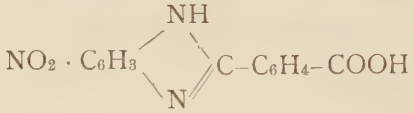
$C_{14} H_9 N_3 O_4$

Ber.:	N 14,86
Gef.:	N 14,86

Die Säure lässt sich leicht durch Kochen mit Essiganhydrid und nachfolgendes Ausfällen mit Wasser in das entsprechende Nitrophenylphtalamidon 1 überführen. Sie löst

sich in verdünnter Sodalösung mit rein gelber Farbe und besitzt — im Gegensatz zur Nitrosäure 2 — keine färbenden Eigenschaften.

Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure 2.



Wie die isomere Säure, so entsteht auch diese durch Auflösen des entsprechenden braunen Nitrophenylphtalamidons in Alkalien und Ausfällen durch Säuren als gelblicher gallertartiger Niederschlag oder in sehr verdünnten Lösungen in Form orangefarbiger mikroskopischer Nädelchen.

Die Säure ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und schmilzt unscharf zwischen 280 und 300° unter Verkohlung.

Zur Analyse wurde sie mehrmals in reiner Soda gelöst, durch Säure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Analyse:

0,1700 g Substanz gaben 22,02 cm^3 N bei 742.5 mm und 17°.

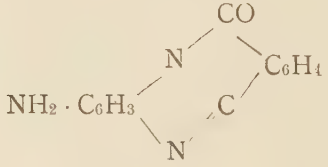
$C_{14}H_9N_3O_4$

Ber.: N 14,86
Gef.: N 14,70

Die Säure lässt sich durch Kochen mit Essiganhydrid und nachfolgendes Ausfällen mit Wasser in das entsprechende Nitrophenylphtalamidon überführen.

Sie löst sich in verdünnter Sodalösung mit braunoranger bis roter Farbe und färbt in neutralem Bade die tierische Faser altgold, in saurem Bade — in diesem Falle ist die Säure vollkommen ausgefällt — schön citronengelb.

Amidophenylphtalamidon.



Die Darstellung dieses Körpers erfordert besondere Sorgfalt, da der Körper leicht bei der Reduktion verändert wird. Folgende Ausführungsform hatte sich als zweckmässig erwiesen.

Reines Nitrophenylphtalamidon 1 (Schmelzpunkt 239°) (10 g) wurde in Aceton durch Kochen gelöst (ca. 2 l Aceton sind erforderlich). Dann wurde der Kolben vom Wasserbade genommen, und langsam unter andauerndem Schütteln Hydrosulfit in wenig Wasser gelöst — zugegeben, bis die Lösung eine rote Färbung angenommen hatte. Es findet bei jedesmaligem Eintragen des Hydrosulfits lebhafte Reaktion (Aufschäumen) statt, die Lösung erwärmt sich und darf nicht mehr durch äussere Wärmezufuhr erhitzt werden. Der zuerst entstandene Niederschlag (anorganisch) geht allmählich in Lösung, bis auf eine geringe Menge einer gallertartigen, grauen Masse (aus dem Hydrosulfit).

Nach dem Eintragen des Hydrosulfits wurde die Lösung unter häufigem Schütteln 2—3 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde filtriert, das Aceton abdestilliert, die in prächtigen roten Nadeln ausgefallene Base abgesogen und mit wenig Wasser nachgewaschen.

Bei vorsichtigem Arbeiten und guter Beschaffenheit des Hydrosulfits beträgt die Ausbeute ca. 90 % d. Th. (8 g).

Die Base ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Xylol, Nitrobenzol und Wasser schwer löslich und schmilzt unscharf zwischen 298—305 °.

Zur Analyse wurde die Base aus Alkohol umkrystallisiert. Sie krystallisiert in schönen, leuchtend rot farbigen Nadeln. Auch hier muss vorsichtig verfahren werden. Der Alkohol muss vollkommen rein sein. Enthält er z. B. nur die geringste Spur Säure, oder ist das benutzte Gefäss nicht ganz rein, so wird der grösste Teil der roten Base in einen weissen Körper umgewandelt. (Wahrscheinlich Amidophenylbenzimidazol-o-carbonsäure.)

Analyse:

0,1671 g Substanz gaben 0,4400 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

0,1906 g Substanz gaben 30,6 cm^3 N bei 742,5 mm und 20°.

$C_{14} H_9 N_3 O$

Ber.:	C 71,62	H 4,00	N 17,91
Gef.:	C 71,81	H 4,28	N 17,93

Der Körper löst sich leicht in wenig starker Salzsäure, auf Zuzatz von Soda fällt er in roten Flocken wieder aus. Durch viel Salzsäure oder Erwärmen mit Salzsäure wird die Base zur Amidophenylbenzimidazol-o-carbonsäure aufgespalten; in diesem Falle fällt auf Zusatz von Soda nichts mehr aus.

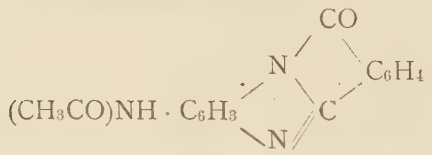
Die Base sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in langen roten Nadeln.

Amidophenylphtalamidon lässt sich diazotieren und mit Aminen und Phenolen kuppeln. Die entstehenden Azofarbstoffe färben Baumwolle ohne Beize in kräftigen Tönen an. Hervorzuheben ist der leuchtend orange färbende Farbstoff aus Resorcin und Base, und der mit schöner tief roter Nüance färbende Azofarbstoff aus Base und 2,7 Dioxynaphtalin. Die Färbungen sind ziemlich licht- und waschecht.

Amidophenylphtalamidon färbt die tierische Faser direkt gelb-orange, gebeizte Baumwolle gelb-rotbraun.

Während aus dem gelben Nitrophenylphtalamidon 1 durch Reduktion mit Hydrosulfit das rote Amidophenylphtalamidon entstand, gelang es nicht, durch gleiche Behandlung des braunen Nitrophenylphtalamidons 2 das entsprechende isomere Amidophenylphtalamidon zu erhalten. Der Nitrokörper veränderte sich durch Hydrosulfit nicht. Weitere Versuche mit anderen Reduktionsmitteln wurden nicht angestellt.

Acetylamidophenylphtalamidon.



Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelte sich die rote Base ohne Lösungsvorgang in die gelben Nadeln des Acetylderivats. Dieselben wurden abgesogen und mit Wasser nachgewaschen; aus Alkohol krystallisierte das Acetylderivat in prächtigen, leuchtend gelb gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 253° (unter Zersetzung).

In Eisessig ist der Körper sehr leicht löslich.

Anlayse:

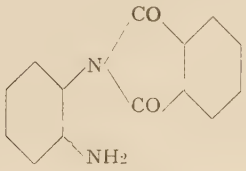
0,1687 g Substanz gaben 23,45 cm^3 N bei 740 mm und 21 °.

$C_{16} H_{11} N_3 O_2$

Ber.:	N 15,16
Gef.:	N 15,40

Das Acetylamidphenylphtalamidon färbt die animalische Faser hell gelb.

o-Amidophtalanil.



o-Nitrophtalanil wurde in Aceton durch Kochen gelöst und portionenweise unter tüchtigem Schütteln Hydrosulfit (in wenig Wasser gelöst) hinzugegeben, bis keine merkbare Reaktion (Aufschäumen) bei Zugabe von Hydrosulfit eintrat. Während des Hinzufügens des Reduktionsmittels darf von aussen nicht mehr erwärmt werden. Nachdem die Lösung 2—3 Stunden unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen worden war, wurde sie filtriert, das Aceton abdestilliert, und die zurückgebliebene wässerige Lösung auf dem Wasserbade stark eingeengt. Der entstandene gelbe Krystallbrei wurde mit Wasser gut durchgerührt, abgesogen und mit Wasser nachgewaschen. Der gelbe Niederschlag besteht vorwiegend aus o-Amidophtalanil neben wenig Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Zur Entfernung der Säure wurde der Niederschlag in eine Lösung von Pottasche eingetragen, und die Suspension gut durchgeschüttelt. Dann wurde abgesogen, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 60—85 % d. Th. und wird durch Arbeiten bei möglichst niedriger Temperatur begünstigt.

Aus Alkohol wurde umkrystallisiert. Schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 188—189 °.

Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Aceton, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Analyse:

0,1700 g Substanz gaben 0,4463 g CO_2 und 0,0710 g H_2O.

0,1972 g Substanz gaben 20,3 cm^3 N bei 740 mm und 14°.

0,1896 g Substanz gaben 0,4911 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

0,1822 g Substanz gaben 18,7 cm^3 N bei 7,42 mm und 15°.

$C_{14} H_{10} N_2 O_2$

Ber.:	C 70,54	H 4,24	N 11,79
Gef.:	C 71,59	H 4,68	N 11,79
	C 70,64	H 4,39	N 11,73

o-Amidophtalanil besitzt saure und basische Eigenschaften. Die Base ist löslich in heisser Lauge, auf Zusatz von starker Salzsäure zu einer nicht zu verdünnten Lösung fallen seidenglänzende, weisse Nadeln des salzsauren Salzes aus. Durch Kochen mit Säuren verwandelt sich die gelbe Base ohne vorhergehende Lösung in die weissen, seidenglänzenden Nadeln des salzsauren Salzes.

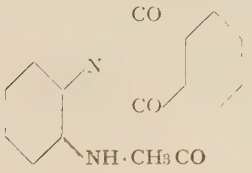
Im Gegensatz zum o-Nitrophtalanil, welches sehr leicht durch Alkalien in o-Nitranilin und Phtalsäure aufgespalten wird, ist das o-Amidophtalanil gegen Alkalien recht beständig.

Durch kurzes Kochen der Base mit Lauge fand keine Veränderung statt. Auf Zusatz von starker Salzsäure fiel das weisse salzsaure Salz aus, welches sich durch Natriumacetatlösung oder schon durch Kochen mit Wasser in das gelbe o-Amidophtalanil umwandeln liess.

Durch längeres Kochen mit Lauge scheint Veränderung einzutreten. In diesem Falle schied sich auf Zusatz von Salzsäure auch nach längerem Stehen nichts mehr aus. Das Entstehen von Phenylendiamin und Phtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht ein Sublimat von langen, goldgelben Nadeln, welche sich als Phenylphtalamidon erwiesen.

Acetyl-o-Amidophtalanil.



o-Amidophtalanil löst sich in Essiganhydrid durch Erwärmen. Nach kurzer Zeit oder auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser Niederschlag, welcher aus Alkohol in prächtigen, schneeweissen Nadeln krystallisiert.

Schmelzpunkt: 202°.

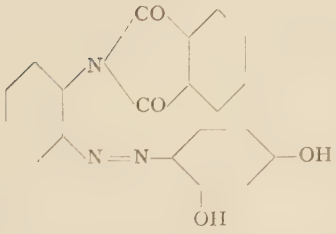
Analyse:

0,1906 g Substanz gaben 17,15 cm^3 N bei 741 mm und 19°.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$

Ber.:	N 10,02
Gef.:	N 10,08

Farbstoff.



Dieser Farbstoff entstand durch Diazotieren und Kuppeln von o-Amidophtalanil mit Resorcin. Er ist in Säuren schwer löslich und färbt die tierische Faser in saurem Bade leuchtend orange an. Ungebeizte Baumwolle wird nur schwach gelb gefärbt. Aus Alkohol krystallisiert er in gelb-braunen Blättchen oder derben Nadeln.

Schmelzpunkt: 190°.

Analyse:

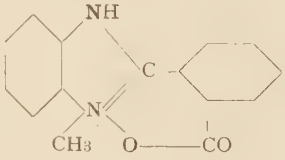
0,2059 g Substanz gaben 21,1 cm^3 N bei 736,5 mm und 16°.

$C_{20}H_{13}N_3O_4$

Ber.:	N 11,75
Gef.:	N 11,58

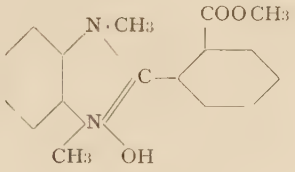
Neue oder auf einem neuen Wege dargestellte und analysierte Substanzen.

1. Phenylphtalamidon. Goldgelbe, lange Nadeln. Schmelzpunkt: 212°.
2. Aethylester der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Weisse Nadeln oder derbe Prismen. Schmelzpunkt: 163°.
3. Jodmethylat des Phenylphtalamidons. Kleine, rote Nadeln. Schmelzpunkt: unscharf um 200°.
4. Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Gelblich-weisse, glänzende Würfel. Schmelzpunkt: unscharf um 210°.
5. Jodmethylat des Methylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Grosse weisse, glänzende, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 174°.
6. Jodmethylat des N-Methyl-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters. Fast weisse, derbe, prismenförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 230°.
7. Jodmethylat des Aethylesters der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Fast weisse, glänzende, prismenförmige Krystalle. Schmelzpunkt: 191°.
8. Jodmethylat des N-Methyl-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäureaethylesters. Schneeweisse, warzenförmig gruppierte Nädelchen. Schmelzpunkt: 175°.
9. Betaïn.



Mikroskopisch kleine, weisse Nädelchen. Schmelzpunkt: 280—281°.

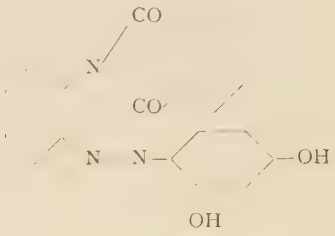
10. Chlormethylat der Phenylbenzimidazol - o - carbonsäure. Schneeweisse, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 272 274°.
11. Chlormethylat des Phenylphtalamidons. Grün-gelber, amorpher Körper. Schmelzpunkt: unscharf um 200°.
12. Brommethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure. Hell bräunliche, glänzende, derbe, säulenförmige Krystalle. Schmelzpunkt: unscharf bei 270°.
13. Brommethylat des Phenylphtalamidons. Leuchtend gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: unscharf zwischen 220—230°.
14. Ammoniumbase.



Nicht krystallisierend. Schmelzpunkt: 252°.

15. Salpetersaures Salz des Betaïns. Weisse, derbe, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 191°.
16. Phenylhydrazid der Phenylbenzimidazol - o - carbonsäure. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 244°.
17. Phtalylphenylhydrazidsäure. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt: 164°.
18. Nitrophenylphtalamidon 1. Blass grün - gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 239°.
19. Nitrophenylphtalamidon 2. Kleine, braune Nädelchen. Schmelzpunkt: unscharf um 300°.
20. Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure 1. Mikroskopisch kleine, weisse Nädelchen. Schmelzpunkt: unscharf über 300°.
21. Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure 2. Orange, mikroskopisch kleine Nädelchen. Schmelzpunkt: unscharf über 300°.
22. Amidophenylphtalamidon. Leuchtend rote Nadeln. Schmelzpunkt: unscharf um 300°.
23. Acetylamidophenylphtalamidon. Leuchtend gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 253°.

24. o-Amidophtalanil. Grosse gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 188—189°.
25. Acetyl-o-amidophtalanil. Schneeweisse. glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 202°.
26. Farbstoff.



Bräunliche Schuppen oder Nadeln. Schmelzpunkt: 191°.

Ausser dem angeführten Farbstoff wurde noch eine Anzahl neuer Azofarbstoffe sowohl vom Amidophenilphtalamidon als auch vom Amidophtalanil dargestellt, deren Konstitution aus den Bildungsweisen sich ergab und die deshalb nicht analysiert wurden.

VITA.

Am 22. Juni 1880 wurde ich, Karl Georg Thiess, als Sohn des Diplomingenieurs Franz Thiess und seiner Ehefrau Sophie geb. v. Eschenbach zu Riga in Russland geboren. Meine Schulbildung erhielt ich zuerst auf einer Privatschule in Riga und dann, nachdem meine Eltern nach Berlin übergesiedelt waren, auf dem Realgymnasium zu Charlottenburg. Nach Erlangung der Berechtigung für den einjährig-freiwilligen Militärdienst im Herbst 1898 war ich 2 Jahre im Kaufmannsgewerbe tätig. Dann verliess ich dasselbe, um mich praktisch auf den Metallhütten des Harzes und dem Peiner Walzwerk für das Studium der Chemie und Hüttenkunde vorzubereiten. Im September 1901 erlangte ich die Berechtigung zum Hochschulstudium auf der Oberrealschule zu Hannover und begann im Wintersemester 1901/2 mit meinen Studien auf der Technischen Hochschule zu Berlin-Charlottenburg, bestand dort im Juli 1903 die chemische Verbandsprüfung, im April 1904 die Diplomvorprüfung, im Mai 1905 die Diplomhauptprüfung als technischer Chemiker und erwarb dadurch den akademischen Grad eines Diplomingenieurs.

Im Wintersemester 1905 bezog ich die Universität Basel und begann unter Leitung des Herrn Prof. Rupe mit meiner Dissertation, welche ich im Sommersemester 1907 beendete.

Ich hörte die Vorlesungen und nahm Teil an den Übungen folgender Dozenten:

Technische Hochschule Berlin:

Buhle (Maschinenkunde), Erdmann (Anorg. Chemie), Grunmach (Physik), Hæntzschel (Mathematik), Hirschwald (Mineralogie), v. Knorre (Analyt. Chemie), Koch (Baukonstruk-

tionslehre), Liebermann (Org. Chemie), Paalzow (Physik), Weeren (Hüttenkunde), O. N. Witt (Technische Chemie), Wolffenstein (Org. Chemie).

Universität Basel:

Kozak (Nationalökonomie), Nietzki (Org. Chemie), Rupe (Org. Chemie)

und arbeitete in folgenden Laboratorien:

Berlin:

Anorgan. chem. Laboratorium (Erdmann), Organ. chem. Laboratorium (Liebermann), Techn. chem. Laboratorium (O. N. Witt), Physikalisches Laboratorium (Grunmach).

Basel:

Organ. chem. Laboratorium (Nietzki und Rupe), Wissenschaftliches Fabriklaboratorium (Gesellschaft für Chemische Industrie).

Herr Prof. Rupe, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, möge auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seine stete Hülfsbereitschaft und seine wertvollen Ratschläge entgegennehmen.